

Nickel(I)- und Nickel(II)-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Alkylcyclopentadienylliganden

vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
genehmigte Dissertation
D386

vorgelegt von
Johanna J. Kowolik

Betreuer: apl. Prof. Dr. H. Sitzmann
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 29.11.2021

1. Berichterstatter: apl. Prof. Dr. H. Sitzmann
2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. R. Thiel

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2016 - April 2018 und Dezember 2019 - Juni 2021 unter der Betreuung von Professor Dr. Helmut Sitzmann im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern angefertigt.

Promotionskommission

Vorsitzende: Prof. Dr. E. Richling

1. Berichterstatter: apl. Prof. Dr. H. Sitzmann

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. R. Thiel

Dekanin: Prof. Dr. E. Richling

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 29.11.2021

Zusammenfassung

Aufbauend auf früheren Arbeiten wurden Reduktionsversuche von $[^R\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ (im Folgenden ist ^RCp stets $\text{C}_5\text{H}_2^t\text{Bu}_{3-1,2,4} = \text{Cp}'''$ oder $\text{C}_5\text{H}i\text{Pr}_4 = ^4\text{Cp}$) in nicht-aromatischen Lösungsmitteln untersucht. Die Ausgangsverbindungen $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ und $[^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ wurden synthetisiert und mit verschiedenen Hydridquellen zu $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ und $[^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ umgesetzt. Die Umsetzung mit einem Äquivalent Kaliumhydroxid führte zu $[(^R\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$. $[(^R\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ konnten nur als Produktgemisch mit $[^R\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ oder $[^R\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ erhalten werden.

Durch Reduktion von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ in aromatischen Lösungsmitteln konnten $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ und $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Benzol})]$ erhalten werden. Mit jeweils zwei Äquivalenten Triphenylphosphan, 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden und Diphenylacetylen wurden paramagnetische Komplexe mit 17 VE der Form $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, i\text{Pr}_2\text{Me}_2, \eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2$) synthetisiert und röntgenkristallographisch untersucht. Die einkernigen Ni(I)-Komplexe $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\text{dppe})]$ und $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\text{bipy})]$ zeigten im ^1H -NMR-Spektrum keine Signale. Deren Entstehung konnte mittels ESI-MS belegt werden. Die Chlorido- und Iodido-verbrückten Cp''' - und ^4Cp -Komplexe konnten ausgehend von $[(^R\text{CpNi})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ mit CuCl oder CuI erhalten werden. Mit einem Äquivalent Diphenylacetylen wurde der zweikernige Komplex $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ erhalten, der in der Kristallstruktur eine Ni-Ni-Bindung zeigt. Der einkernige Ni(II)-Komplex $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\text{TEMPO})]$ zeigte einen side-on koordinierten TEMPO-Liganden. Mittels NMR-Spektroskopie wurde für $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ mit C_6D_6 ein Aromatenaustausch beobachtet.

Die diamagnetischen Ni(II)-Komplexe $[\text{Cp}'''\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$, $[\text{Cp}'''\text{NiI}(\text{PPh}_3)]$, $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\text{dppe})]\text{Br}$ und $[\text{Cp}'''\text{NiBr}(i\text{Pr}_2\text{Me}_2)]$ konnten durch Umsetzung der entsprechenden Halogenido-verbrückten Cp''' -Ni-Komplexe mit PPh_3 , $i\text{Pr}_2\text{Me}_2$ bzw. dppe erhalten werden. $[\text{Cp}'''\text{NiBr}(i\text{Pr}_2)]$ wurde durch Reaktion von $[\text{Cp}'''\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ mit 1,3-Diisopropylimidazoliumbromid erhalten.

Ausgehend von $[^R\text{CpNiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ wurden einkernige Nickelkomplexe mit Chelatliganden unter Eliminierung von $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ synthetisiert. Für $[\text{Cp}'''\text{Ni}(8\text{-hydroxychinolin})]$ konnte eine Kristallstruktur erhalten werden. $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\text{naphthalimid})]$, $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\text{curcumin})]$ und $[^4\text{CpNi}(\text{curcumin})]$ wurden mittels NMR- und IR-Spektroskopie untersucht.

Abstract

In continuation of previous dissertation projects reduction procedures of $[^R\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ (in this abstract ^RCp is always $\text{C}_5\text{H}_2^t\text{Bu}_{3-1,2,4} = \text{Cp}'''$ or $\text{C}_5\text{H}_i\text{Pr}_4 = {}^4\text{Cp}$) in non-aromatic solvents were studied. The starting compounds $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ and $[{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ were synthesized and converted $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ and $[{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ with different hydride sources. The reaction with one equivalent potassium hydroxide led to $[(^R\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$. $[(^R\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ could only be received as a product mixture with $[^R\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ or $[^R\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$.

The reduction of $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ in aromatic solvents led to $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ and $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Benzol})]$. With two equivalents of each of triphenylphosphine, 1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene and diphenylacetylene the paramagnetic complexes with 17 VE of the type $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, IiPr_2Me_2 , $\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2$) were synthesized and crystallographically characterized. Mononuclear Ni(I) complexes $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\text{dppe})]$ und $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\text{bipy})]$ showed no signals in the ^1H -NMR spectrum. Their identity was proven by ESI-MS. Chlorido- and iodido-bridged Cp''' - and ${}^4\text{Cp}$ complexes were isolated from $[(^R\text{CpNi})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ with CuCl or CuI . With one equivalent diphenylacetylene the dinuclear complex $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ has been obtained. The corresponding crystal structure shows a Ni-Ni bond. The mononuclear Ni(II) complex $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\text{TEMPO})]$ reveals a side-on-coordinated TEMPO ligand. For $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ an arene exchange with C_6D_6 was observed by NMR spectroscopy.

The diamagnetic Ni(II) complexes $[\text{Cp}'''\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$, $[\text{Cp}'''\text{NiI}(\text{PPh}_3)]$, $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\text{dppe})]\text{Br}$ and $[\text{Cp}'''\text{NiBr}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ have been synthesized from the corresponding halogenido-bridged Cp''' Ni complexes with PPh_3 , IiPr_2Me_2 or rather dppe. Reaction of $[\text{Cp}'''\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ with 1,3-diisopropylimidazolium bromide led to $[\text{Cp}'''\text{NiBr}(\text{IiPr}_2)]$.

Based on $[^R\text{CpNiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ mononuclear nickel complexes with chelate ligands has been synthesized under elimination of $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$. For $[\text{Cp}'''\text{Ni}(8\text{-hydroxyquinoline})]$ a crystal structure was observed. $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\text{naphthalimide})]$, $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\text{curcumin})]$ and $[{}^4\text{CpNi}(\text{curcumin})]$ were analysed by NMR and IR spectroscopy.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungsverzeichnis	VI
Stoffnummernverzeichnis	IX
1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung	10
3. Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ und $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ in nichtaromatischen Lösungsmitteln	11
3.1. Vorarbeiten	11
3.1.1. Vorarbeiten von F. Zimmer	11
3.1.2. Vorarbeiten von I. Schädlich	12
3.2. Vorgehensweise	14
3.3. Ausgangsverbindungen	15
3.3.1. $[\text{}^R\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ mit ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}^{\text{'''}}$ (1a) und ${}^4\text{Cp}$ (1b)	15
3.4. Hydrido-verbrückte Cyclopentadienylnickelkomplexe	22
3.4.1. $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (2a)	23
3.4.2. $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ (2b)	30
3.5. Bromido-Hydroxido-verbrückte Cyclopentadienylnickelkomplexe	35
3.5.1. $[(\text{}^R\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ mit ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}^{\text{'''}}$ (3a) und ${}^4\text{Cp}$ (3b)	35
3.6. Bromido-Hydrido-verbrückte Cyclopentadienylnickelkomplexe	44
3.6.1. Syntheseversuch von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (4a)	44
3.6.2. Syntheseversuch von $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (4b)	55
3.7. Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit Kalium in Cyclohexan	58
3.8. Zusammenfassung	63
3.9. Übersicht über ${}^1\text{H}$ -NMR-Signale der Nickelkomplexe 1a-6a und 1b-6b	66

4. Synthese und Reaktivitätsuntersuchung von Nickel-Tripeldeckerkomplexen 69

4.1. Synthese von [Bis{(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)nickel}- ($\mu, \eta^3: \eta^3$ -Aren)]-Komplexen	69
4.1.1. [Bis{(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)}- ($\mu, \eta^3: \eta^3$ -Toluol)] (7a)	70
4.1.2. [Bis{(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)nickel(II)}- ($\mu, \eta^3: \eta^3$ -Toluol)] (7b)	80
4.1.3. [Bis{(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)}- ($\mu, \eta^3: \eta^3$ -Benzol)] (8)	85
4.2. Reaktivitätsuntersuchung von [(Cp ^{'''} Ni) ₂ ($\mu, \eta^3: \eta^3$ -Toluol)] (7a)	92
4.2.1. Reaktion von [(Cp ^{'''} Ni) ₂ ($\mu, \eta^3: \eta^3$ -Toluol)] mit C ₆ D ₆ zu [(Cp ^{'''} Ni) ₂ (μ -C ₆ D ₆)] (9)	92
4.2.2. Reaktion von [(^R CpNi) ₂ ($\mu, \eta^3: \eta^3$ -Toluol)] ^R Cp = Cp ^{'''} oder ⁴ Cp mit CuX (X = Cl, I) zu [Cp ^{'''} Ni(μ -X)] ₂ und [⁴ CpNi(μ -X)] ₂	97
4.2.2.1. [Cp ^{'''} Ni(μ -Cl)] ₂ (10a)	98
4.2.2.2. [⁴ CpNi(μ -Cl)] ₂ (10b)	103
4.2.2.3. [Cp ^{'''} Ni(μ -I)] ₂ (11a)	106
4.2.2.4. [⁴ CpNi(μ -I)] ₂ (11b)	112
4.2.3. Reaktion von [(Cp ^{'''} Ni) ₂ ($\mu, \eta^3: \eta^3$ -Toluol)] mit PPh ₃ zu [Cp ^{'''} Ni(PPh ₃)] (12)	115
4.2.4. Reaktion von [(Cp ^{'''} Ni) ₂ ($\mu, \eta^3: \eta^3$ -Toluol)] mit <i>i</i> Pr ₂ Me ₂ zu [Cp ^{'''} Ni(<i>i</i> Pr ₂ Me ₂)] (13)	123
4.2.5. Reaktion von [(Cp ^{'''} Ni) ₂ ($\mu, \eta^3: \eta^3$ -Toluol)] mit Diphenylacetylen	129
4.2.5.1. [(Cp ^{'''} Ni) ₂ (μ -C ₂ Ph ₂)] (14a)	129
4.2.5.2. [Cp ^{'''} Ni(η^2 -C ₂ Ph ₂)] (14b)	137
4.2.6. Reaktion von [(Cp ^{'''} Ni) ₂ ($\mu, \eta^3: \eta^3$ -Toluol)] mit TEMPO zu [Cp ^{'''} Ni(TEMPO)] (15)	145
4.2.7. Reaktion von [(Cp ^{'''} Ni) ₂ ($\mu, \eta^3: \eta^3$ -Toluol)] mit dppe zu [Cp ^{'''} Ni(dppe)] (16)	152
4.2.8. Reaktion von [(Cp ^{'''} Ni) ₂ ($\mu, \eta^3: \eta^3$ -Toluol)] mit 2,2'-Bipyridin zu [Cp ^{'''} Ni(bipy)] (17)	155

5. Weitere Nickel-Halbsandwichkomplexe 158

5.1. Halbsandwichkomplexe mit Triphenylphosphan	158
5.1.1. [Cp ^{'''} NiX(PPh ₃)] mit X = Cl (18) und X = I (19)	158

5.2. Halbsandwichkomplex mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan	168
5.2.1. $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{dppe})]\text{Br}$ (20)	168
5.3. Halbsandwichkomplexe mit <i>N</i> -Heterocyclischen Carbenen	174
5.3.1. $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (21)	174
5.3.2. $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}(\text{IiPr}_2)]$ (22)	180
6. Synthese von Alkylcyclopentadienylnickel(II)-Komplexen mit <i>N</i>- und <i>O</i>-Donorliganden	186
6.1. Ausgangsverbindungen	186
6.1.1. $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ mit ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}^{\text{'''}}$ (23a) und ${}^4\text{Cp}$ (23b)	186
6.2. $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(8\text{-hydroxychinolin})]$ (24)	194
6.3. $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(1,8\text{-naphthalimid})]$ (25)	201
6.4. $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{curcumin})]$ mit ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}^{\text{'''}}$ (26a) und ${}^4\text{Cp}$ (26b)	204
7. Zusammenfassung und Ausblick	214
7.1. Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ in nichtaromatischen Lösungsmitteln	214
7.2. Synthese und Reaktivitätsuntersuchung von Nickel-Tripeldeckerkomplexen	216
7.3. Weitere Nickel-Halbsandwichkomplexe	220
7.4. Synthese von Alkylcyclopentadienylnickel(II)-Komplexen mit <i>N</i> - und <i>O</i> -Donorliganden	221
8. Experimenteller Teil	222
8.1. Allgemeine Arbeitsmethoden	222
8.2. Ausgangsverbindungen	224
8.3. Synthesevorschriften	225
8.3.1. Bis $[(\mu\text{-hydrido})(1,2,4\text{-tri-}i\text{-tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{-nickel(II)}]$ (2a)	225
8.3.2. Bis $[(\mu\text{-hydrido})(1,2,3,4\text{-tetraisopropyl-cyclopentadienyl})\text{-nickel(II)}]$ (2b)	227
8.3.3. $[(\text{Bis}(1,2,4\text{-tri-}i\text{-tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)})(\mu\text{-bromido})(\mu\text{-hydroxido})]$ (3a)	228
8.3.4. $[(\text{Bis}(1,2,3,4\text{-tetraisopropyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)})(\mu\text{-bromido})(\mu\text{-hydroxido})]$ (3b)	229

8.3.5.	[Bis{(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)}- ($\mu,\eta^3:\eta^3$ -Toluol)] (7a)	230
8.3.6.	[Bis{(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)nickel(II)}- ($\mu,\eta^3:\eta^3$ -Toluol)] (7b)	232
8.3.7.	[Bis{(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)}- ($\mu,\eta^3:\eta^3$ -Benzol)] (8)	233
8.3.8.	[Bis{(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)}- ($\mu,\eta^3:\eta^3$ -d ₆ -Benzol)] (9)	234
8.3.9.	Bis[(μ -chlorido)(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)- nickel(II)] (10a)	235
8.3.10.	Bis[(μ -chlorido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)- nickel(II)] (10b)	236
8.3.11.	Bis[(μ -iodido)(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)- nickel(II)] (11a)	237
8.3.12.	Bis[(μ -iodido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)- nickel(II)] (11b)	238
8.3.13.	[(1,2,4-Tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)- nickel(I)] (12)	239
8.3.14.	[(1,2,4-Tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)(1,3-diisopropyl-4,5- dimethylimidazol-2-yliden)nickel(I)] (13)	240
8.3.15.	[Bis{(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)}- (μ -diphenylacetylen)] (14a)	241
8.3.16.	[(1,2,4-Tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)(η^2 -diphenylacetylen)- nickel(I)] (14b)	242
8.3.17.	[(1,2,4-Tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)(2,2,6,6-tetramethyl- piperidinyloxy)nickel(II)] (15)	243
8.3.18.	[(1,2,4-Tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)(1,2-bis(diphenylphosphino)- ethan)nickel(I)] (16)	244
8.3.19.	[(1,2,4-Tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)(2,2'-bipyridin)- nickel(I)] (17)	245
8.3.20.	[Chlorido(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)triphenylphosphan- nickel(II)] (18)	246
8.3.21.	[Iodido(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)triphenylphosphan- nickel(II)] (19)	247

8.3.22. Bromido[(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)-nickel(II)] (20)	248
8.3.23. [Bromido(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)nickel(II)] (21)	250
8.3.24. [Bromido(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)(1,3-diisopropylimidazol-2-yliden)nickel(II)] (22)	251
8.3.25. Bis(trimethylsilyl)amido(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)-nickel(II) (23b)	252
8.3.26. [(1,2,4-Tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)(8-hydroxychinolin)-nickel(II)] (24)	253
8.3.27. [(1,2,4-Tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)(1,8-naphthalimid)-nickel(II)] (25)	254
8.3.28. [(1,2,4-Tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl)(curcumin)-nickel(II)] (26a)	255
8.3.29. [(1,2,3,4-Tetraisopropyl-cyclopentadienyl)(curcumin)-nickel(II)] (26b)	256
Literaturverzeichnis	258
A. Anhang	267
Danksagung	281
Lebenslauf	283
Eidesstattliche Erklärung	285

Abkürzungsverzeichnis

Äq.	Äquivalent(e)
^t Bu	tert-Butyl
(CD ₃) ₂ O	Aceton-d6
C ₆ D ₆	Benzol-d6
cent	Zentroid
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
⁴ Cp	1,2,3,4-Tetraisopropyl-cyclopentadienyl
⁵ Cp	Pentaisopropyl-cyclopentadienyl
^{Me} Cp	Methylcyclopentadienyl
Cp'''	1,2,4-Tri-tert-butyl-cyclopentadienyl
COSY	Correlation Spectroscopy
d	Tage
DCM	Dichlormethan
DME	1,2-Dimethoxyethan
diphos	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
ESI	Elektrosprayionisations-Massenspektrometrie
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
h	Stunde
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
I <i>i</i> Pr ₂ Me ₂	1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden
LM	Lösungsmittel
M	Metall
mbar	Millibar
Me	Methyl-

Mes	Mesityl-
min	Minuten
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
NHC	N-heterocyclisches Carben
Nu	Nucleophil
Ph	Phenyl
ⁱ Pr	Isopropyl
plane	Ebene
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
RSA	Röntgenstrukturanalyse
T	Temperatur
t	Zeit
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
VE	Valenzelektron
X	Halogen

IR Infrared

br	breit
m	medium
s	strong
vs	very strong
w	weak

NMR Nuclear Magnetic Resonance

br	breit
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
δ	chemische Verschiebung
Hz	Hertz
J	Kopplungskonstante
m	Multiplett
Mult.	Multiplizität
ppm	parts per million
q	Quartett
s	Singulett
sept	Septett
t	Triplett
HWB, $\Delta v_{1/2}$	Halbwertsbreite

UV/VIS Ultraviolet/visible

c	Konzentration
ε	molarer Extinktionskoeffizient
λ	Wellenlänge
E	Extinktion/Absorption

Stoffnummernverzeichnis

1a	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$	11b	$[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-I})]_2$
1b	$[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$	12	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{PPh}_3)]$
2a	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$	13	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$
2b	$[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$	14a	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$
3a	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$	14b	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$
3b	$[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$	15	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{TEMPO})]$
4a	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$	16	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{dppe})]$
4b	$[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$	17	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{bipy})]$
5a	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-OH})]_2$	18	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$
5b	$[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-OH})]_2$	19	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiI}(\text{PPh}_3)]$
6a	$[\text{Cp}^{\text{'''}}_2\text{Ni}]$	20	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}(\text{dppe})]$
6b	$[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Ni}]$	21	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$
7a	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Toluol})]$	22	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}(\text{IiPr}_2)]$
7b	$[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Toluol})]$	23a	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$
8	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Benzol})]$	23b	$[\text{}^4\text{CpNiN}(\text{SiMe}_3)_2]$
9	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-d}_6\text{-Benzol})]$	24	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{8-hydroxychinolin})]$
10a	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Cl})]_2$	25	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{1,8-naphthalimid})]$
10b	$[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Cl})]_2$	26a	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{curcumin})]$
11a	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-I})]_2$	26b	$[\text{}^4\text{CpNi}(\text{curcumin})]$

1. Einleitung

Stereochemie und Entwicklung der Nickel(I)-Komplexe

Während Nickel(II) eine große Zahl von Komplexen bildet, die Koordinationszahlen zwischen vier und sechs umfassen, ist die Oxidationsstufe +I seltener zu finden. Die tetraedrischen Verbindungen $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) zählen zu den ersten Ni(I)-Komplexen, die isoliert wurden. Ni(I)-Komplexe weisen häufig tetraedrische oder trigonal-bipyramidale Strukturen auf, während Ni(II)-Komplexe zusätzlich eine oktaedrische, quadratisch-pyramidale oder quadratische Koordinationsstruktur vorweisen können (Tabelle 1.1).^[1]

Tab. 1.1.: Stereochemie des Nickels für Ni^{I} und Ni^{II} .^[1]

Oxidationsstufe	Koordinationszahl	Geometrie	Beispiele
$\text{Ni}^{\text{I}}, d^9$	4	Tetraedrisch	$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$
$\text{Ni}^{\text{II}}, d^8$	4	Quadratisch-planar	$\text{NiBr}_2(\text{PEt}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$
	4	Tetraedrisch	NiCl_4^{2-} , $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$
	5	Qpy	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, BaNiS_2 , $[\text{Ni}_2\text{Cl}_8]^{4-}$
	5	Tbp	$[\text{NiX}(\text{QAS})]^+$, $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
	6	Oktaedrisch	NiO , $[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4-}$, KNiF_3 , $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$
	6	Trigonal-prismatisch	NiAs

In den letzten Jahren nahm die Zahl der Ni(I)-Komplexe stetig zu und mittlerweile sind über 280 Ni(I)-Komplexe bekannt. Die Koordinationszahl dieser Komplexe reicht von zwei bis sechs. Abbildung 1.1 zeigt die Entwicklung von 1913-2013.^[2] Der erste Ni(I)-Komplex wurde 1914 von *Bellucci* und *Corelli* publiziert.^[3] Bei der Reduktion von $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ mit Natriumamalgam entstand der dunkelrote Cyanokomplex $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$. Einkristallstrukturdaten von *Jarchow*, *Schulz* und *Nast* konnten 1970 die genaue Struktur aufklären.^[4,5] Das zweikernige $\text{Ni}_2(\text{CN})_6^{4-}$ Tetraanion besitzt zwei

planare $\text{Ni}(\text{CN})_3$ Einheiten, die durch eine kurze Ni-Ni-Bindung von 2.32 Å verbunden sind. Dabei handelt es sich um eine der kürzesten Ni(I)-Ni(I)-Bindungen.

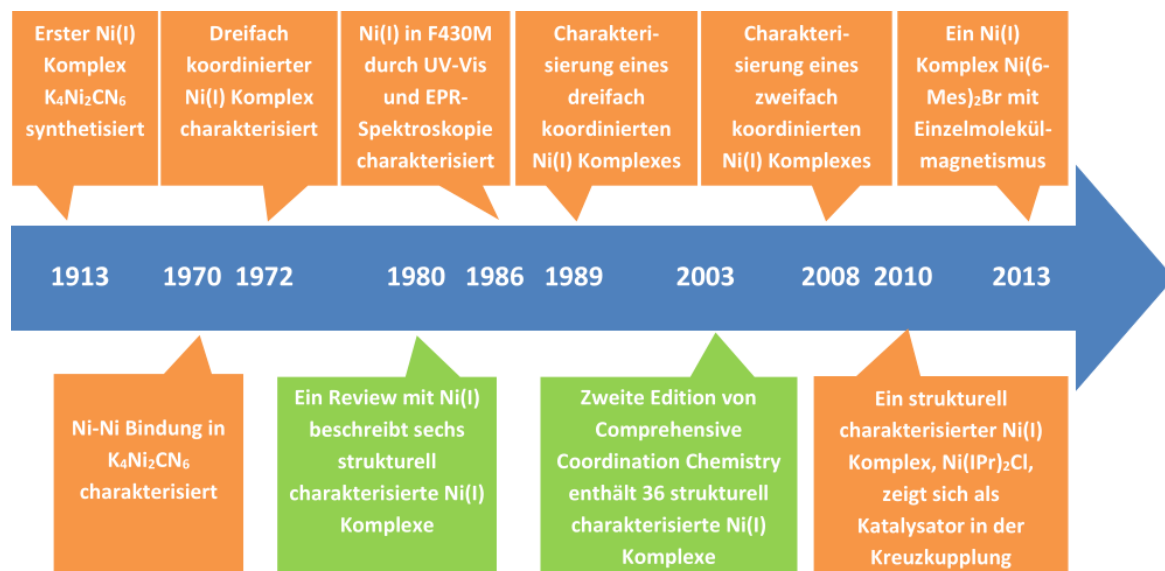
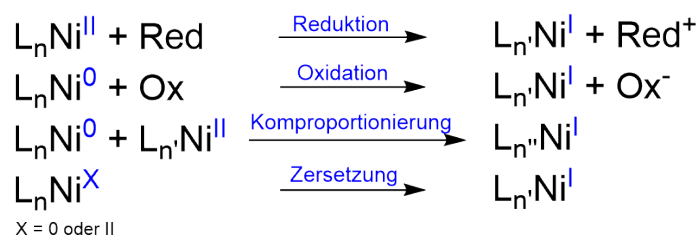


Abb. 1.1.: Entwicklung der Ni(I)-Chemie von 1913 bis 2013.^[2]

Die Literatur beschreibt vier Wege um Ni(I)-Komplexe zu synthetisieren: die Reduktion eines Ni(II)-Komplexes, die Oxidation eines Ni(0)-Komplexes, die Komproportionierung von Ni(0)- und Ni(II)-Komplexe und die spontane Reduktion oder Oxidation aufgrund einer Instabilität eines Komplexes mit einer Oxidationsstufe von +II oder 0 (Schema 1.1).^[2]



Schema 1.1.: Allgemeine Syntheserouten für Ni(I)-Komplexe.^[2]

Nickel(I)-Komplexe mit Cyclopentadienylliganden

Der erste CpNi(I)-Komplex wurde 1958 von *Fischer* und *Palm* synthetisiert. Es handelte sich um den diamagnetischen Komplex $[\text{CpNi}(\mu\text{-CO})]_2$ (Abbildung 1.2).^[6] Die Entstehung dieses Komplexes ist ein Beispiel für eine Komproportionierungsreaktion. In diesem Fall reagierte $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Cp_2Ni . Die Kristallstruktur zeigte eine kurze Ni(I)-Ni(I)-Bindung von 2.3691(3) und 2.3575(3) Å (zwei kristallographisch unabhängige Moleküle).^[7] Die Verbindung konnte als Quelle für weitere CpNi(I)-Komplexe verwendet werden, z.B. $\text{CpNi}(\text{dpp-BIAN})$.^[8] $[\text{CpNi}(\text{Cp}^*\text{Al})]_2$ (Abbildung 1.2) wurde durch Reduktion von Cp_2Ni mit der Al(I)-Spezies $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ in Toluol erhalten. Der diamagnetische Komplex zeigte eine Ni(I)-Ni(I)-Bindung von 2.486(2) Å.^[9]

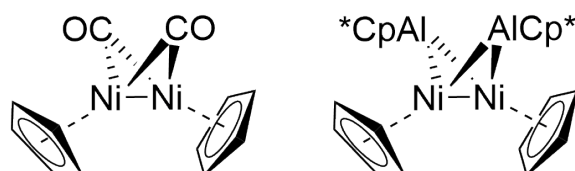


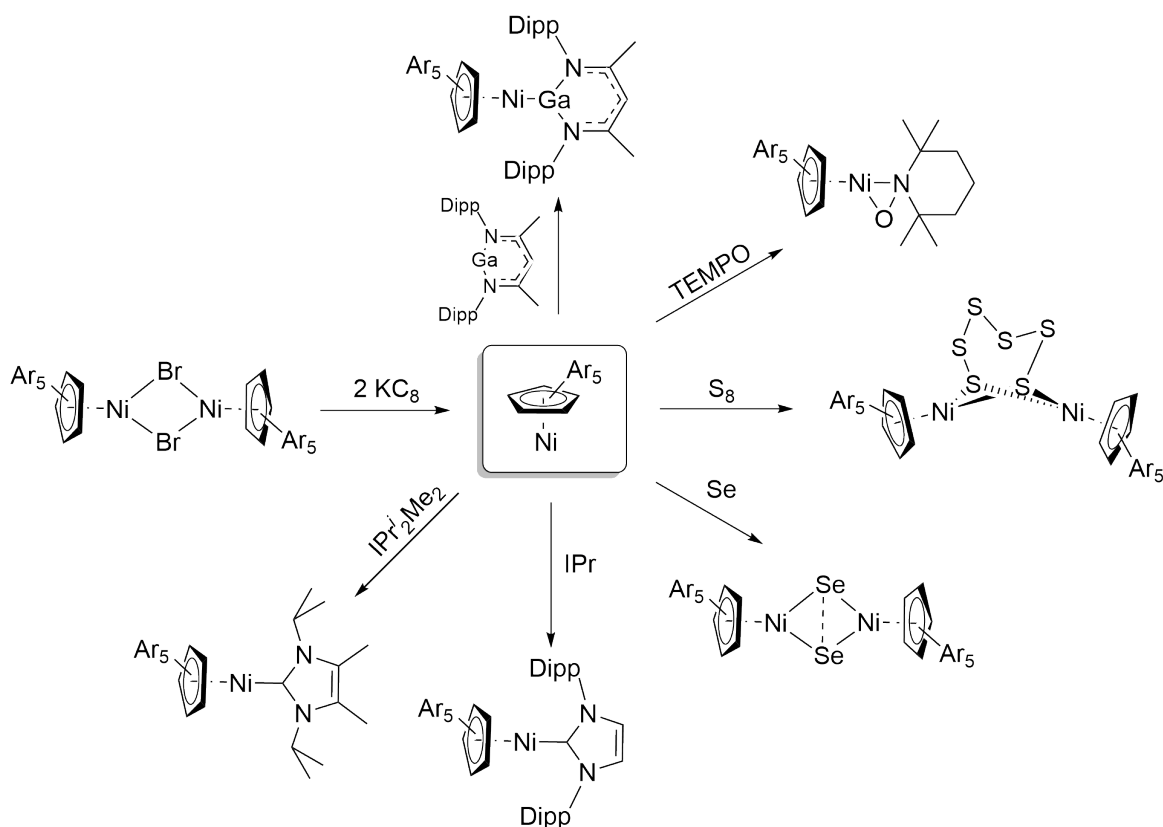
Abb. 1.2.: $[\text{CpNi}(\eta\text{-CO})]_2$ ^[6] und $[\text{CpNi}(\text{Cp}^*\text{Al})]_2$ ^[9].

Ein weiterer Komplex mit einer Ni(I)-Ni(I)-Bindung konnte durch Reduktion von $\text{CpNi}(\text{PEt}_3)\text{Cl}$ mit aktiviertem Magnesium erhalten werden. Es handelte sich um $[\text{CpNi}(\text{PEt}_3)]_2$ mit einem Ni(I)-Ni(I)-Abstand von 2.407(1) Å.^[10]

$\text{CpNi}(\text{bipy})$ konnte durch Umsetzung von $(\text{bipy})\text{NiX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit NaCp erhalten werden und eine Kristallstruktur konnte publiziert werden. Eine EPR-Messung bestätigte das Vorliegen einer Ni(I)-Spezies.^[11]

Durch Umsetzung von $[(\text{NHC})\text{Ni}(\mu\text{-Cl})]_2$ mit NaCp konnte $\text{CpNi}(\text{NHC})$ synthetisiert werden.^[12] Diese Komplexe können auch durch Reduktion mit Kaliumgraphit der Ni(II)-Chlorid- oder -Bromid-Precursor erhalten werden.^[13,14]

Wolf et al. erhielten durch Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{Ar}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit Kaliumgraphit in den aromatischen Lösungsmitteln Toluol oder Benzol ein CpNi(I)-Fragment. Dieses konnte als grüne Lösung erhalten werden, jedoch nicht genau charakterisiert werden. Es wurde eine Reihe von Folgeversuchen mit $\text{Ga}(\text{nacnac})$, TEMPO, NHC-Liganden, Schwefel und Selen durchgeführt und Ni(I)- und Ni(II)-Komplexe erhalten (Schema 1.2).^[15]

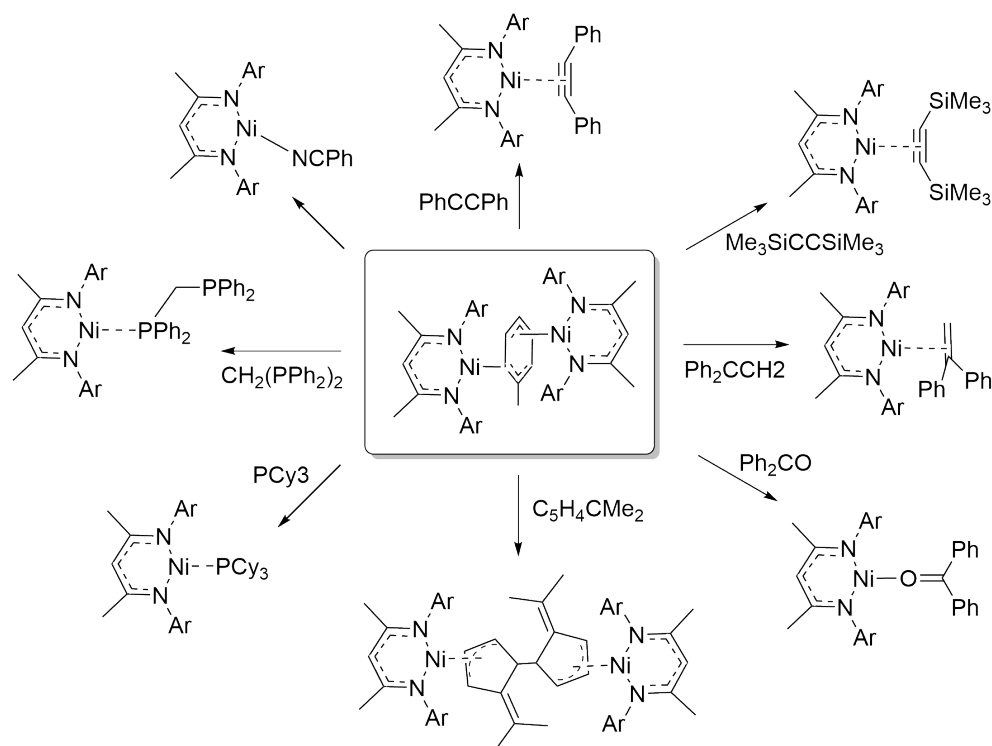


Schema 1.2.: Reaktivität des " $\text{Cp}^{\text{Ar}}\text{Ni}$ " Synthons.^[15]

Als weitere Quelle für CpNi(I) -Komplexe könnten sich CpNi -Toluolkomplexe eignen, die bisher nicht erforscht sind.

Stephan synthetisierte einen zweikernigen Halbsandwich Ni(I) -Toluolkomplex $(\text{NN}^{\text{Me},i\text{Pr}}\text{Ni})_2(\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-C}_7\text{H}_8)$ durch Reduktion von $\text{NN}^{\text{Me},i\text{Pr}}\text{NiBr}_2\text{-Li(THF)}_2$ mit einer Kalium/Natrium-Legierung oder MeMgBr in Toluol.^[16] Dabei handelte es sich um einen diamagnetischen Ni(II) -Komplex mit einem dianionischen Toluolliganden, der im gefrorenen Toluol im EPR-Spektrum ein Signal zeigt, das auf eine Ni(I) -Spezies hindeutet. Der Toluolkomplex wurde mit verschiedenen Donorliganden umgesetzt, wie zum Beispiel PhCN , $\text{CH}_2(\text{PPh}_2)_2$, PCy_3 , PH_2Ph , PPh_2 , OCPh_2 , PhCRCPh , $\text{Me}_3\text{SiCRCSiMe}_3$, Ph_2CCH_2 , $\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2$ und eine Reihe von Ni(I) - und Ni(II) -Komplexen konnten erhalten werden (Schema 1.3).

Wird die Reduktion von $\text{NN}^{\text{Me},i\text{Pr}}\text{NiBr}_2\text{-Li(THF)}_2$ nicht in Toluol, sondern in Hexan durchgeführt, kann der zweikernige Komplex $[\text{NN}^{\text{Me},i\text{Pr}}\text{Ni}]_2$ erhalten werden.^[16]



Schema 1.3.: Reaktivität von $(\text{NN}^{\text{Me},i\text{Pr}}\text{Ni})_2(\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-C}_7\text{H}_8)$.^[16]

Tripeldeckerkomplexe mit Cyclopentadienylliganden

Bei dem ersten Tripeldeckerkomplex handelte es sich um das Tris(cyclopentadienyl)dinickelkation $\{(\text{CpNi})_2(\mu,\eta^5\text{:}\eta^5\text{-Cp})\}^+$ (Abbildung 1.3) von *Werner* und *Salzer*, das 1972 entdeckt wurde.^[17] Es folgten weitere Tripeldeckerkomplexe mit fünfgliedrigen Bor-Heterocyclen als verbrückende Liganden und später Arenliganden und carbocyclische Drei- bis Achtringverbindungen.

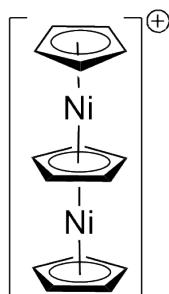


Abb. 1.3.: $\{(\text{CpNi})_2(\mu,\eta^5\text{:}\eta^5\text{-Cp})\}^+$ nach *Werner* und *Salzer*.^[17]

Zunächst kann zwischen der *trans*- und *cis*-Anordnung der Metalle unterschieden werden, je nachdem ob die zwei Metallatome ober- und unterhalb oder beide auf derselben Seite des verbrückenden Liganden liegen (Abbildung 1.4).

Bei der *trans*-Anordnung kann dann zwischen "straight" und "slipped" Tripeldeckerkomplexe unterschieden werden (Abbildung 1.4). Beispiele für "straight" Tripeldeckerkomplexe sind $\{(\text{CpNi})_2(\mu, \eta^5:\eta^5\text{-Cp})\}^+$ ^[17] (Abbildung 1.3) und $(\text{CpV})_2(\mu, \eta^6:\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ ^[18] (Abbildung 1.7). Hier koordinieren die CpM Einheiten auf den gegenüberliegenden Seiten des verbrückenden Cyclopentadienyl- bzw. Arenliganden. Wohingegen bei den "slipped" Tripeldeckerkomplexen z.B. $(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co})_2(\mu, \eta^4:\eta^4\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})$ ^[19] und $(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu, \eta^4:\eta^4\text{-C}_6\text{H}_5^i\text{Pr})$ ^[20] die Koordinationsstellen der Metallatome nicht Koaxial sind (Abbildung 1.9). $\eta^4:\eta^4$ steht hierbei für die Anzahl an Ringatomen die an ein Metall gebunden sind.

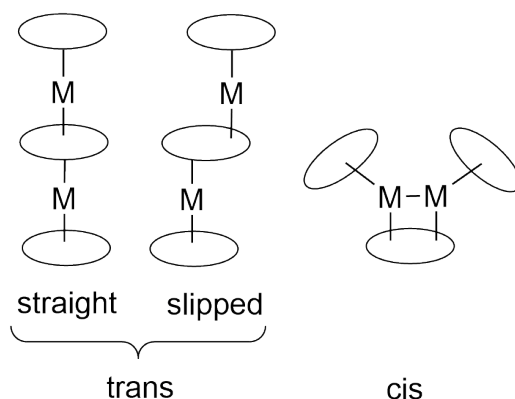


Abb. 1.4.: Nomenklatur für Tripeldeckerkomplexe.^[21]

Theoretische Studien von *Hoffmann et al.* formulierten 1976 analog zu der 18-Elektronen-Regel für Metallocene eine 30- und 34-Elektronen-Regel.^[22] Diese Regel gilt jedoch nicht bei elektronenarmen frühen Übergangsmetallen. Ein Beispiel hierfür ist der Komplex $(\text{CpV})_2(\mu, \eta^6:\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$, bei dem es sich um einen stabilen, paramagnetischen 26-Valenzelektronenkomplex handelt.^[18]

Abbildung 1.5 zeigt ein MO-Schema für einen Tripeldeckerkomplex mit einer D_{5h} Symmetrie und 30 Valenzelektronen. Auf der linken Seite der Abbildung sind Kombinationen der Valenzorbitale für ein CpM-Dimer gezeichnet. In der Energie sind keine großen Unterschiede zu finden, da zwischen den Metallatomen ein großer Abstand liegt. Daraus folgt, dass sechs Levels bei niedriger Energie vorliegen, die den $1a_1 + e_2$ -Orbitalen

in MCp entsprechen. Bei höherer Energie sind die $2a_1 + e_1$ -Orbitale zu finden. Auf der rechten Seite sind die drei Donor Orbitale der mittleren Cp^- -Einheit zu finden. Diese Orbitale überlappen mit den a_2'' und e_1'' Orbitalen des Cp_2M_2 -Fragments. Die sechs metallzentrierten Orbitale vom CpM-Dimer, $a_1' + e_2' + e_2'' + a_2''$, sind nichtbindend mit den bindenden Orbitalen der CpM e_1 -Orbitale. Die sechs vollständig besetzten Orbitale der Cp-M Bindung sind in Abbildung 1.5 nicht gezeigt und liegen bei noch niedrigerer Energie vor.^[23] Das MO-Schema gilt auch für Tripeldeckerkomplexe mit verbrückenden Arenliganden und für einige verbrückende Carborane.

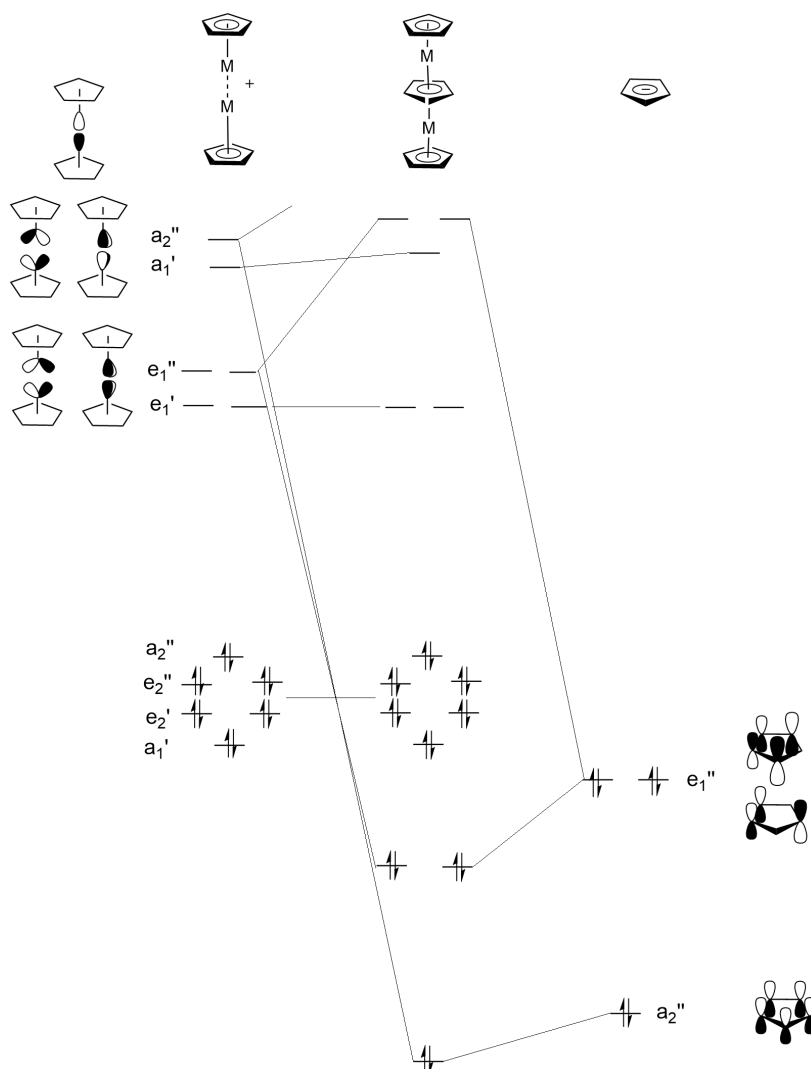


Abb. 1.5.: MO-Diagramm für einen Tripeldeckerkomplex mit D_{5h} Symmetrie.^[23]

Für einen 34 VE-Komplex, z.B. $\{(\text{CpNi})_2(\mu, \eta^5:\eta^5\text{-Cp})\}^+$ ^[17], ist das e_1' Orbital leicht bindend und das e_1'' Orbital antibindend. Dabei sind e_1' und alle niedriger gelegenen Orbitale besetzt. Sowohl 30 als auch 34 VE-Komplexe, sind thermodynamisch und kinetisch stabil, da die e_1' Orbitale für die Bindung nicht notwendig sind (Abbildung 1.6).^[22]

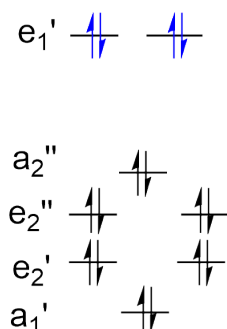


Abb. 1.6.: MO-Schema für $\{\text{Cp}_3\text{Ni}_2\}^+$.^[22] Die Energieskala ist willkürlich gewählt.

Arenverbrückte Tripeldeckerkomplexe

Die meisten arenverbrückten Tripeldeckerkomplexe besitzen eine η^6 -Koordination, aber auch η^1 - η^4 -Koordinationen sind bekannt. Der erste Tripeldeckerkomplex, der einen verbrückenden Arenliganden enthielt war $(\text{CpV})_2(\mu, \eta^6:\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ (Abbildung 1.7).^[18]

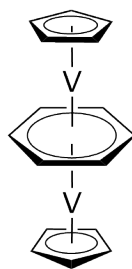


Abb. 1.7.: Vanadiumkomplex $(\text{CpV})_2(\mu, \eta^6:\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$.^[18]

Bei höheren Temperaturen findet mit Toluol und Mesitylen ein Aromatenaustausch statt, woraus $(\text{CpV})_2(\mu, \eta^6:\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})$ und $(\text{CpV})_2(\mu, \eta^6:\eta^6\text{-1,3,5-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)$ entstehen. Weitere Beispiele für eine η^6, η^6 -Koordination sind $[(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)\text{Cr}]_2(\mu\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)$ ^[24,25], $[(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)\text{Cr}]_2(\mu\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)$ ^[26] und $(\text{CpCo})_2[\mu\text{-C}_6(\text{COOMe})_6]$ ^[27]. Die erste $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Ni(II)}$ Sandwichverbindung wurde im Jahr 2000 synthetisiert. Es handelt sich dabei um $\{(\text{CpNi})_2(\mu, \eta^6:\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}^{2+}$, das durch Reaktion vom Nickelocen Cp_2Ni und

$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ entsteht und durch das Gegenanion $\{(\text{B}_3\text{O}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_5\}^-$ stabilisiert wird.^[28] In diesem Komplex besitzt jedes Nickelatom formal ein 18-Elektronenzentrum. Bei allen genannten Komplexen liegt eine *trans*-Anordnung vor.

Auch für die $\eta^2:\eta^2$ -Koordination sind vorwiegend *trans*-Anordnungen bekannt. Diese Koordination findet sich bei Rhenium, Osmium und Tantal-Komplexen.^[29–33] Beispiele mit Nickel sind *cis*-(NiL_2)₂[$\mu\text{-C}_6(\text{CF}_3)_6$] mit $\text{L}_2 = \text{COD}$, $[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ oder $\text{P}[(\text{OCH}_2)_3\text{CMe}]$ (Abbildung 1.8).^[34,35]

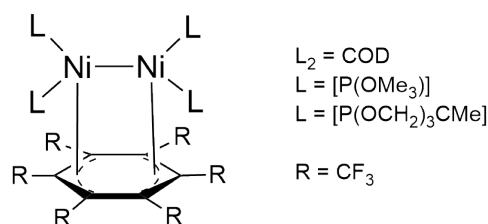


Abb. 1.8.: Nickelkomplex *cis*-(NiL_2)₂[$\mu\text{-C}_6(\text{CF}_3)_6$].^[34,35]

Eine Reihe von (Cp^*Co)₂($\mu\text{-}\eta^4:\eta^4\text{-Aren}$)- und ($\text{Cp}''' \text{Co}$)₂($\mu\text{-}\eta^4:\eta^4\text{-Aren}$)-Komplexen sind Vorstufen für andere Tripeldeckerkomplexe (Abbildung 1.9).^[19,20] Die Arene sind nicht mehr planar und bilden eine Sesselkonformation. Die Komplexe führen, im Gegensatz zu (CpV)₂($\mu,\eta^6:\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$) bereits bei Raumtemperatur einen Aromatenaustausch durch.

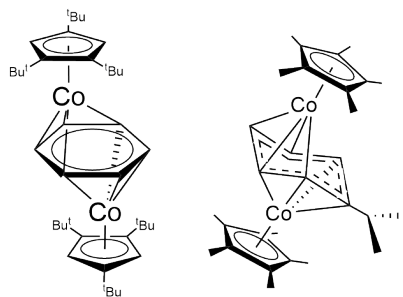


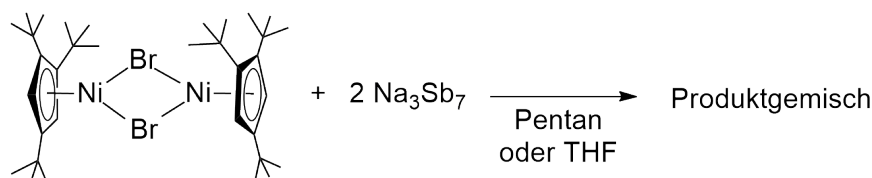
Abb. 1.9.: (Cp^*Co)- und ($\text{Cp}''' \text{Co}$)₂($\mu\text{-}\eta^4:\eta^4\text{-Aren}$)-Komplexe.^[19,20]

Die *cis*-Geometrie überwiegt bei $\eta^3:\eta^3$ -koordinierten Komplexen. Wenige Beispiele für $\eta^3:\eta^3$ -*trans*-verbrückte Arenkomplexe sind $[(\text{R}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PR}_2)\text{Co}]_2[\mu\text{-}\eta^3(1\text{-}3):\eta^3(4\text{-}6)\text{-C}_6\text{H}_4\text{R}'_2]$ mit $\text{R} = \text{Cy}$, $\text{R}' = p\text{-Me}_2$ ^[36] und $\text{R} = i\text{Pr}$, $\text{R}' = p\text{-Me}_2$ ^[37]. Die verbrückenden Arene zeigen eine abgeflachte Sesselkonformation.

2. Aufgabenstellung

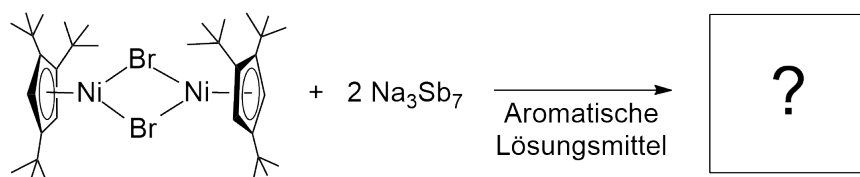
Im Arbeitskreis *Sitzmann* konnte in einer vorherigen Arbeit bei der Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit Na_3Sb_7 in Pentan eine Kristallstruktur vom Dinickelocen $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}]_2$ erhalten werden. Der Komplex konnte jedoch nur als Produktgemisch erhalten und nicht vollständig charakterisiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte das dazugehörige ^1H -NMR-Spektrum nochmal genauer betrachtet werden und die einzelnen Produkte aus dem Produktgemisch isoliert und charakterisiert werden.



Schema 2.1.: Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit Na_3Sb_7 in Pentan oder THF.

Im zweiten Teil der Arbeit sollte die oben genannte Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ in aromatischen Lösungsmitteln durchgeführt werden und die neu synthetisierten Komplexe charakterisiert und ihre Reaktivität untersucht werden. Auch sollte die Wahl der Reduktionsmittel nochmal genauer betrachtet werden.



Schema 2.2.: Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit Na_3Sb_7 in aromatischen Lösungsmitteln.

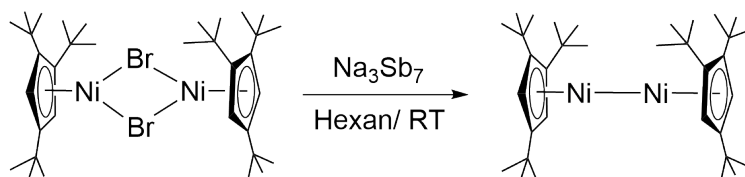
Aus $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2$ sollten durch Reaktionen mit N- und O-Donorligandvorstufen neue Einkernkomplexe des Nickels hergestellt und charakterisiert werden.

3. Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ und $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ in nichtaromatischen Lösungsmitteln

3.1. Vorarbeiten

3.1.1. Vorarbeiten von F. Zimmer

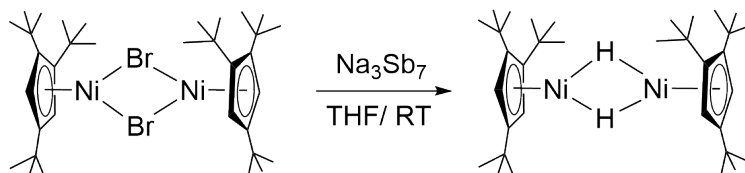
Die Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit Na_3Sb_7 in Hexan in der Arbeit von *Zimmer* führte zur ersten Erwähnung des Dinickelocens $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}]_2$ (Schema 3.1).^[38]



Schema 3.1.: Synthese von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}]_2$ nach *Zimmer*.^[38]

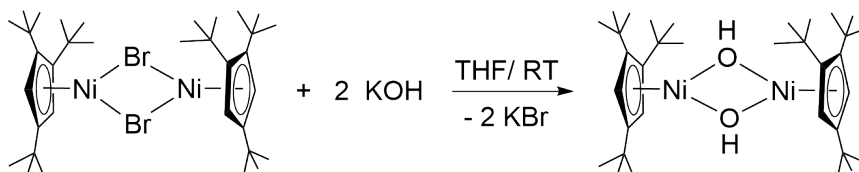
Zimmer beschrieb das Dinickelocen als dunkelbraune, ölige Verbindung, die im ^1H -NMR-Spektrum lediglich Signale bei 1.26, 1.35 und 5.03 ppm zeigte. Mit dem erhaltenen Dinickelocen konnten Folgereaktionen durchgeführt werden. Die Umsetzung mit O_2 , CO_2 und H_2 führte zu $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-O})]_2$, $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$ und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$.^[38]

Wurde die obengenannte Reaktion nicht in Hexan, sondern in THF durchgeführt konnte $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ erhalten werden (Schema 3.2). Der erhaltene Feststoff ist paramagnetisch und zeigte im ^1H -NMR-Spektrum Signale bei 14.43, 12.66, 11.23, -25.70 und -38.54 ppm.^[38] Schließlich wiederholte die Reaktion und konnte dem Hydrid-Dimer $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ schließlich die Signale bei 14, 11 und -153 ppm zuordnen.^[39] Das Signal bei -153 ppm wurde in vergangenen eigenen Arbeiten in Zusammenarbeit mit *Gidt* auf -142 ppm korrigiert.^[40]



Schema 3.2.: Synthese von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ nach *Zimmer*.^[38]

Bei der Reaktion vom Bromid-Dimer $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit einem Überschuss Kaliumhydroxid (13 Äquivalente) in THF konnte nach sieben Tagen ein gelber Feststoff erhalten werden (Schema 3.3), für den im ^1H -NMR-Spektrum Signale bei 11.13, 14.66 und -153.62 ppm detektiert werden konnten. Hierbei handelte es sich um $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-OH})]_2$.^[38] Wie bereits erwähnt können die Signale bei 11 und 14 ppm auch für das Hydrid-Dimer $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ beobachtet werden^[38].

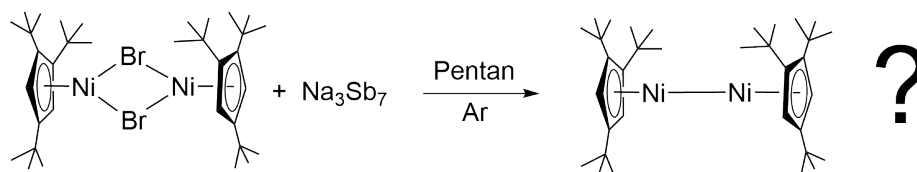


Schema 3.3.: Synthese von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-OH})]_2$ nach Zimmer.^[38]

3.1.2. Vorarbeiten von I. Schädlich

Schädlich untersuchte, aufbauend auf den Arbeiten von *Zimmer*, zunächst die Reduktion von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ mit Na_3Sb_7 in Pentan und THF. Dabei konnte eine Vielzahl von paramagnetischen Produkten beobachtet werden. Nach einer Reaktionszeit von acht Tagen wurde hauptsächlich $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ detektiert. Weitere Reduktionen wurden in Tetradecan, Cyclohexan und Hexamethyldisiloxan durchgeführt. Mit Tetradecan und Hexamethyldisiloxan als Lösungsmittel wurde hauptsächlich das Nickelocen $[(\text{}^4\text{Cp})_2\text{Ni}]$ erhalten. Mit Cyclohexan $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$, $[(\text{}^4\text{Cp})_2\text{Ni}]$ und weitere Produkte im 1:1:1 Verhältnis.

Da paramagnetische Tetraisopropyl-cyclopentadienylnickelkomplexe breite Signale im ^1H -NMR-Spektrum zeigen und die Integrale der Protonen kaum zugeordnet werden können wurde ^4Cp im zweiten Teil der Arbeit gegen $\text{Cp}^{\text{'''}}$ ausgetauscht. Bei den paramagnetischen $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}$ -Komplexen werden auch breite Signale detektiert, aber die Signale der Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen können ohne Probleme integriert werden. Bei der Reduktion in Pentan mit 4.24 Äquivalenten Na_3Sb_7 als Reduktionsmittel konnte *Schädlich* neben den Signalen des Hydrid-Dimers $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$, weitere Signale bei 16 und 22 ppm detektieren, die sie aufgrund von ESI-MS Messungen und einer späteren Kristallstruktur dem Dinickelocen $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}]_2$ zuordnete (Schema 3.4).^[39]



Schema 3.4.: Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit Na_3Sb_7 in Pentan nach Schädlich.^[39]

Im ^1H -NMR-Spektrum können im Bereich von +200 bis -200 ppm elf Signale detektiert werden. Dabei zeigen sich bei 14 und 11, sowie bei 16 und 22 ppm Signalverdoppelungen (Abbildung 3.1).

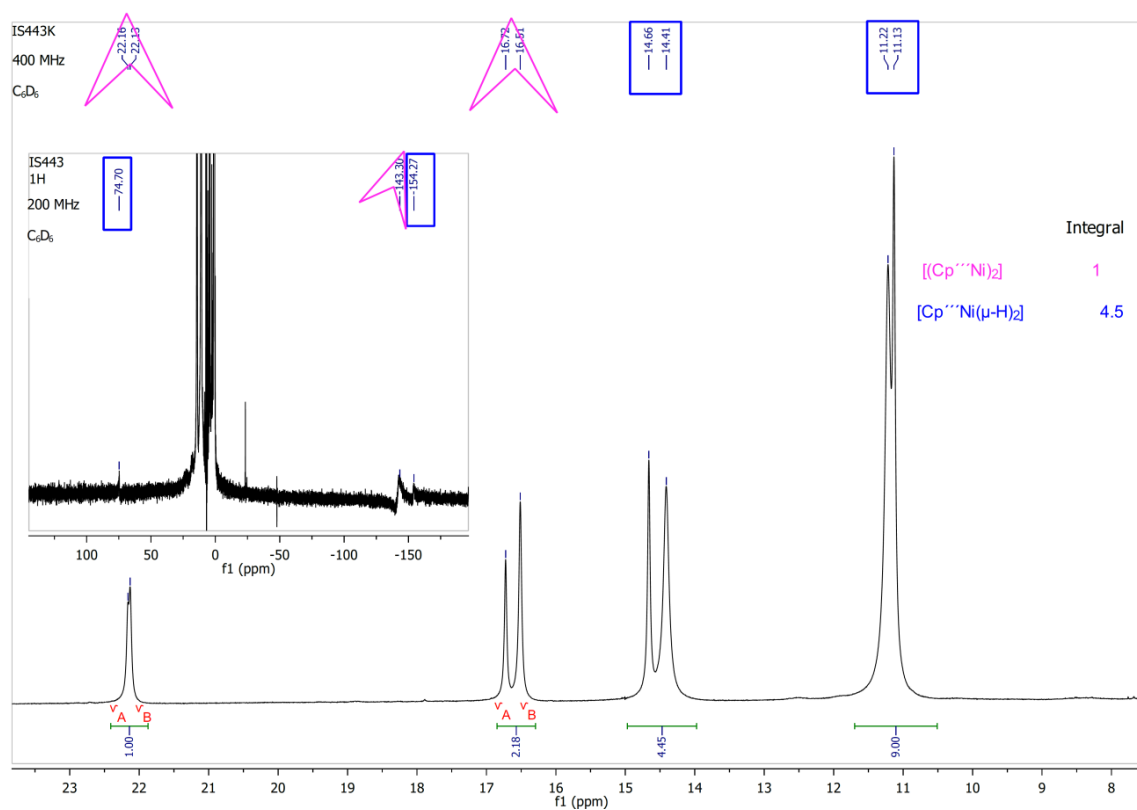
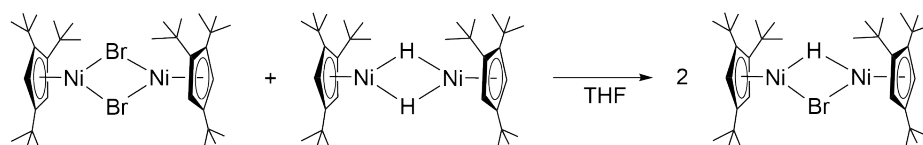


Abb. 3.1.: ^1H -NMR-Spektrum aus der Dissertation von Schädlich.^[39]

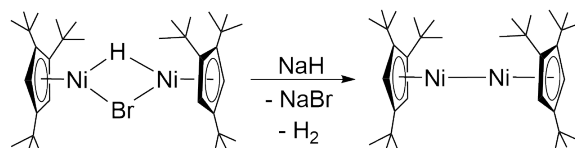
3.2. Vorgehensweise

Um zu überprüfen, ob die Signale bei 16 und 22 ppm dem Dinickelocen $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}]_2$ zugeordnet werden können, musste eine Strategie entwickelt werden um den Komplex in reiner Form und nicht in einem Produktgemisch zu erhalten. In früheren eigenen Arbeiten konnten erste Versuche unternommen werden. Dazu wurde das Hydrid-Dimer $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ synthetisiert und mit dem Bromid-Dimer $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ umgesetzt (Schema 3.5).^[40] Für das Hydrid-Dimer $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ muss zunächst eine geeignete Synthese gefunden werden, um die Ausbeute und Reinheit zu optimieren.



Schema 3.5.: Darstellung von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$.

Anschließend sollte versucht werden das hierbei erhaltene $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ in einem weiteren Schritt durch Umsetzung mit NaH in $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}]_2$ zu überführen (Schema 3.6).



Schema 3.6.: Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}]_2$.

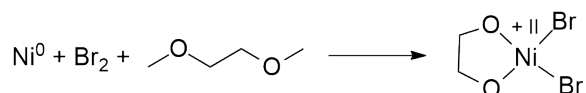
Alle Versuche sollten anschließend mit Tetraisopropyl-cyclopentadienylnickelkomplexen wiederholt werden.

Anmerkung: In früheren eigenen Arbeiten wurde angenommen, dass die Signale des Dinickelocens $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}]_2$ bei 16, 22 und -246 ppm (*Schädlich*^[39]: 16, 22 und -142 ppm) detektiert werden können und die Signale des Bromido-Hydrido-verbrückten Komplexes $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ ähnlich zu den Signalen von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ bei 26, 20 und -309 ppm liegen.^[40] Das Signal der Ringprotonen des Komplexes $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ konnte bereits in der Diplomarbeit von -153 auf -142 ppm korrigiert werden.^[40]

3.3. Ausgangsverbindungen

Für die Synthese der Ausgangsverbindungen Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**1a**) und Bis[(μ -bromido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**1b**) muss zunächst wasserfreies $NiBr_2(DME)$ synthetisiert werden.

Die anorganische Verbindung kann teuer erworben werden (z.B. Sigma Aldrich, 5 g, 190 EURO, Reinheit: 97 %). Dabei wird keine Angabe gemacht, ob es sich dabei um wasserfreies $NiBr_2(DME)$ handelt. Im Arbeitskreis Sitzmann hat sich eine Synthesevorschrift etabliert, die zunächst von *Kölle* publiziert wurde.^[41] Verbesserungen wurden von *Saurenz*^[42] und *Zimmer*^[38] erarbeitet und 2016 veröffentlicht.^[43] In einer Redoxreaktion wird Nickel mit Brom in wasser- und sauerstofffreiem Dimethoxyethan bei 0 °C umgesetzt. Durch Waschen mit Diethylether und anschließende Extraktion mit Dimethoxyethan bei einer Ölbadtemperatur von 100 °C kann nickel- und wasserfreies $NiBr_2(DME)$ in einer quantitativen Ausbeute gewonnen werden.



Schema 3.7.: Darstellung von $NiBr_2(DME)$.

Da $NiBr_2(DME)$ einfacher herzustellen ist als $NiCl_2(DME)$ und das Bromid die bessere Abgangsgruppe darstellt, werden in der Literatur meistens Cyclopentadienyl-nickel(II)-halogenid-Komplexe der Form $[^RCpNi(\mu-Br)]_2$ beschrieben.^[41,42,44–47]

3.3.1. $[^RCpNi(\mu-Br)]_2$ mit $^RCp = Cp'''$ (**1a**) und 4Cp (**1b**)

Für die Aufklärung der Reduktionsversuche von *Schädlich*^[39] mussten zunächst die Ausgangsverbindungen Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**1a**) und Bis[(μ -bromido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**1b**) synthetisiert werden (Schema 3.8). Die Synthesevorschriften sind von *Schär*^[48], *Saurenz*^[42], *Zimmer*^[38] und *Schädlich*^[39] soweit ausgearbeitet, dass beide Komplexe mit einer Ausbeute von 58 % erhalten werden können (Tabelle 3.1).



Schema 3.8.: Synthese von Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**1a**) und Bis[(μ -bromido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**1b**).

Tab. 3.1.: Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **1a** und **1b**.

Nummer	$\text{}^{\text{R}}\text{Cp}$	Produkt	LM	T [° C]	t [h]	Ausbeute
1a	$\text{Cp}^{\text{'''}}$	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$	THF	-30 °C - RT	4	58 %
1b	$\text{}^4\text{Cp}$	$[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$	THF	-30 °C - RT	4	58 %

Durch Reaktion von wasserfreien $\text{NiBr}_2(\text{DME})$ mit Natrium-1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienid^[49,50] bzw. Natrium-1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienid^[51] in THF bei -30 °C konnte **1a** bzw. **1b** als dunkelroter Feststoff erhalten werden. Nach Aufarbeitung und anschließender Umkristallisation bei -30 °C aus Pentan liegen beide Produkte als reiner Feststoff vor (Tabelle 3.2).

Tab. 3.2.: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) ($M = 744.02 \text{ g/mol}$) und $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1b**) ($M = 744.02 \text{ g/mol}$).

	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (1a)		$[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ (1b)	
$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Br}_2\text{Ni}_2$	C [%]	H [%]	C [%]	H [%]
Theoriewert	54.89	7.86	54.89	7.86
Messwert	54.89	8.07	55.14	7.63

$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) und $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1b**) sind sehr hydrolyse- und oxidationsempfindlich und verfärben sich bei kurzzeitiger Lufteinwirkung sofort dunkelgrün bzw. dunkelbraun (Abbildung 3.2).

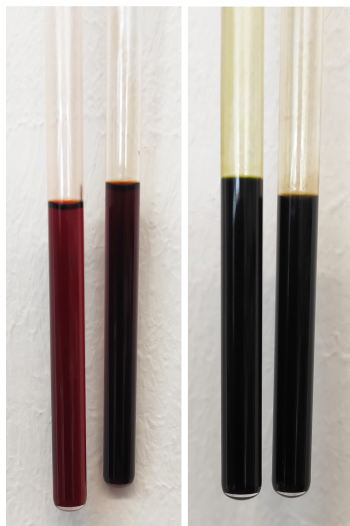


Abb. 3.2.: Links: $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) (links) und $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1b**) (rechts) in C_6D_6 unter Argonatmosphäre, Rechts: $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) (links) und $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1b**) (rechts) in C_6D_6 nach kurzzeitigem Luftkontakt.

Die Bromid-Dimere **1a** und **1b** sind paramagnetisch und wurden von Köhler genauer untersucht.^[52] Im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) können zwei breite Signale bei 26.85 und 20.21 ppm den Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen in 4- und in 1,2-Position zugeordnet werden. Des Weiteren können bei -309.73 ppm die Protonen des Cyclopentadienylringes detektiert werden.

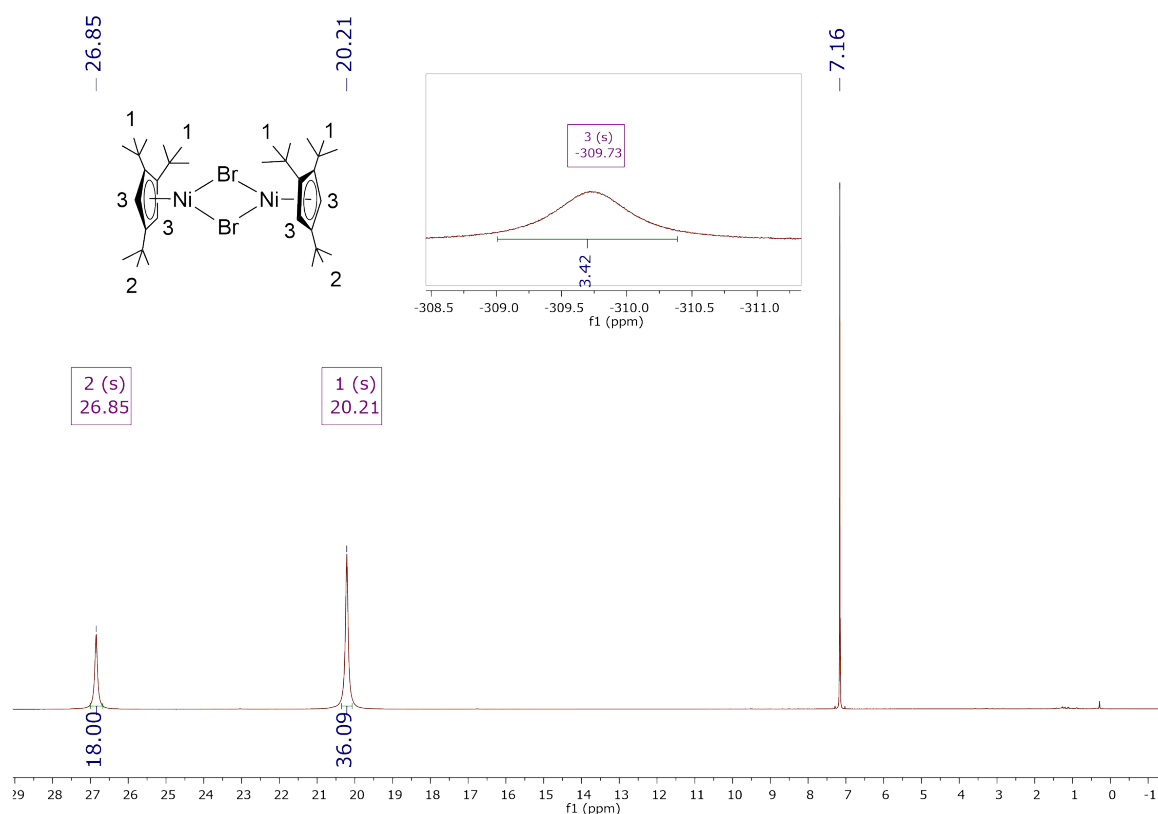


Abb. 3.3.: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) (600 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 3.3.: ^1H -NMR-Daten von $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) (600 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Integral	Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
26.85	18H	43	br, H-1 , $\text{Cp}^{\text{III}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
20.21	36H	46	br, H-2 , $\text{Cp}^{\text{III}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
-309.73	4H	382	br, H-3 , $\text{Cp}^{\text{III}}\text{-Ring-H}$

Im ^1H -NMR-Spektrum von **1b** werden zwischen +40 bis 0 ppm vier breite Signale bei 33.60, 26.15, 18.22 und 13.75 ppm detektiert. Ein weiteres Signal bei 31.57 ppm kann als sehr schwaches, breites Signal beobachtet werden. Eine genauere Zuordnung aller Signale wurde von Köhler getroffen.^[52] Im Rahmen dieser Arbeit kann nur das Signal bei -292.80 ppm den Ringprotonen zugeordnet werden.

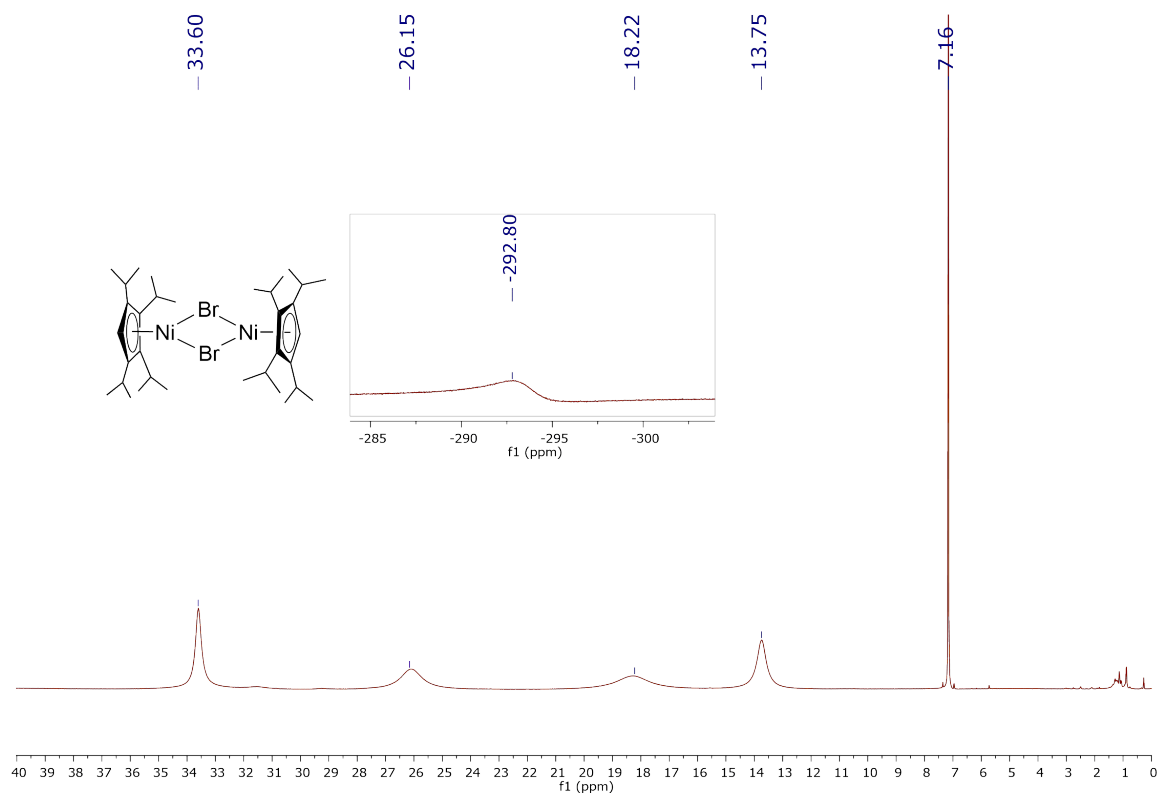


Abb. 3.4.: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1b**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 3.4.: ^1H -NMR-Daten von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1b**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Halbwertsbreite $\Delta v_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
33.60	95	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
26.15	338	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
18.22	526	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
13.75	159	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
-292.80	1824	br, $^4\text{Cp-Ring-H}$

Um einen Anhaltspunkt für spätere IR-Spektren der $\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}$ - und ${}^4\text{CpNi}$ -Komplexe zu erhalten, werden in der folgenden Tabelle 3.5 die wichtigsten IR-Banden von $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) und $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1b**) aufgelistet. Die Spektren wurden für diese Arbeit aufgenommen und die Zuordnung erfolgte mit Hilfe der Arbeit von *Schädlich*^[39] und weiteren Literaturstellen^[53,54].

Tab. 3.5.: Zuordnung der IR-Schwingungsbanden von **1a** und **1b**.

	$[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (1a)	$[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ (1b)
IR-Bandenzuordnung	Wellenzahl $\tilde{\nu}$, cm^{-1}	Wellenzahl $\tilde{\nu}$, cm^{-1}
C-H Valenzschwingungen	2964 (s)	2962 (s)
der <i>tert</i> -Butylgruppe am Cp-Ring	2918 (s)	2929 (s)
bzw. der Isopropylgruppen	2866 (s)	2870 (s)
C=C Valenzschwingungs-	1485 (m)	1457 (s)
bande des Cp-Ringes	1453 (m)	
Charakteristische Doppelbande	1400 (w)	1380 (m)
der <i>tert</i> -Butylgruppe am Cp-Ring	1361 (s)	1365 (s)
bzw. der Isopropylgruppe		
vermutlich C-C Valenzschwingungen	1242 (s)	1096 (m)
der <i>tert</i> -Butylgruppe am Cp-Ring		
bzw. der Isopropylgruppen		
C-H Deformationsschwingungen	845 (s)	
(out of plane)		
von zwei isolierten Protonen	814 (m)	
(1,2,4-Trisubstitution des Cp-Ringes)		
bzw. von einem isolierten Proton		803 (m)
(1,2,3,4-Tetrasubstitution des Cp-Ringes)		

Nach der ersten Synthese von Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-nickel(II)] (**1a**) durch *Saurenz*^[42] gelang es *Zimmer*^[38] drei Jahre später, diffraktometertaugliche Einkristalle zu erhalten. Dabei liegen die Ni-Br-Ni- und Br-Ni-Br-Winkel nahe bei 90°. Der Cp_{cent} -Abstand beträgt 1.787 Å und der Ni-Ni-Abstand 3.445 Å.

Von Bis[(μ -bromido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**1b**) konnte bereits 1995 eine Kristallstruktur erhalten werden. Der Cp_{cent} -Abstand beträgt 1.776 und 1.785 Å und der Ni-Ni-Abstand 3.41 Å.^[48] *Berry* veröffentlichte eine Kristallstruktur von **1b**, woraus der Cp_{cent} -Abstand von 1.787 Å hervorgeht und ein Ni-Ni-Abstand von 3.46 Å.^[55] In beiden Komplexen liegt ein planarer Ni_2Br_2 -Vierring vor.

Tab. 3.6.: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**)^[38] und $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1b**)^[48,55].

	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ ^[38] (1a)	$[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ ^[48] (1b)	$[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ ^[55] (1b)
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni}$ [Å]	1.787	1.776, 1.785*	1.7920(4)
$\text{Ni1}\cdots\text{Ni2}$ [Å]	3.445(3)	3.41	3.4661(2)
$\text{Br1}\cdots\text{Br2}$ [Å]	3.423(1)	3.357*	3.4066(4)
Ni1-Br1 [Å]	2.4334(9)	2.432(2)	2.4451(4)
Ni1-Br2 [Å]	2.4303(9)	2.385(2)	2.4451(4)
Ni2-Br1 [Å]	2.4428(9)	2.401(2)	2.4451(4)
Ni2-Br2 [Å]	2.4075(9)	2.444(2)	2.4451(4)
Ni1-Br1-Ni2 [°]	89.92(3)	89.76(6)	90.58(2)
Ni1-Br2-Ni2 [°]	90.82(3)	89.87(6)	90.58(2)
Br1-Ni1-Br2 [°]	89.47(3)	88.36(5)	87.88(1)
Br1-Ni2-Br2 [°]	89.79	87.70(5)	87.88(1)

* = Ermittelt aus dem .cif-File der Verbindung

Zum Vergleich sind in Tabelle 3.7 ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{Cp}^{\text{Ar1}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (Ar1= $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Et}$) und $[\text{Cp}^{\text{Ar2}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (Ar2= $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}n\text{Bu}$) aufgeführt.^[47]

Tab. 3.7.: Ausgewählte Abstände literaturbekannter halogenido-verbrückter Nickelkomplexe der Form $[\text{Cp}^R\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$.

	$[\text{Cp}^{\text{Ar1}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ ^[47]	$[\text{Cp}^{\text{Ar2}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ ^[47]
	Ar1= C ₆ H ₄ -4-Et	Ar2= C ₆ H ₄ -4- <i>n</i> Bu
Cp _{cent} -Ni [Å]	1.803(1)	1.803(3), 1.807(3)
Ni···Ni [Å]	3.4391(8)	3.2818(6)
Ni-Br [Å]	2.412	2.4182(5), 2.4290(5) 2.4243(5), 2.4112(5)
Ni-Br-Ni [°]	91.39(5)	85.33(2), 85.38(2)
Br-Ni-Br [°]	88.16(5)	88.83(2), 89.10(2)

3.4. Hydrido-verbrückte Cyclopentadienylnickelkomplexe

Bereits 2003 gelang *Zimmer* die Darstellung von Bis[(μ -hydrido)(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)nickel(II)] (**2a**). Die erhaltene Kristallstruktur zeigte eine Ni-Ni-Bindung von 2.271 Å. Der Komplex wurde durch Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) mit Na₃Sb₇ in THF erhalten und konnte bei -78 °C aus Pentan als gelbbraunes Pulver isoliert werden.^[38] *Schädlich* knüpfte daran an und führte die Reduktion in Pentan und THF durch. Mit Pentan als Lösungsmittel erhielt Sie neben dem gewünschten Hydrid-Dimer **2a** noch einen weiteren paramagnetischen Komplex (Kapitel 3.1.2, Abbildung 3.1).^[39] Als weiteres Nebenprodukt beobachtete *Schädlich*^[39] die Bildung von Tri-*tert*-butyl-cyclopentadien (HCp^{'''}), die *Zimmer* in seiner Arbeit nicht erwähnte.^[38] *Schädlich* beschrieb das Produkt **2a** als „teerig“.^[39] In Anlehnung an *Berry*^[55], konnte *Schädlich* das Cp^{'''} Hydrid-Dimer **2a** und das ⁴Cp-Derivat **2b** auch durch Umsetzung von $[\text{}^R\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ (^RCp = Cp^{'''} (**1a**) und ⁴Cp (**1b**)) mit 3.2 Äquivalenten NaH in THF oder Pentan gewinnen.^[39] Auch hier wurde als Nebenprodukt HCp^{'''} erhalten. Beide Hydridkomplexe wurden als Rohprodukt für erste Syntheseveruche von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4a**) und $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4b**) verwendet.^[39]

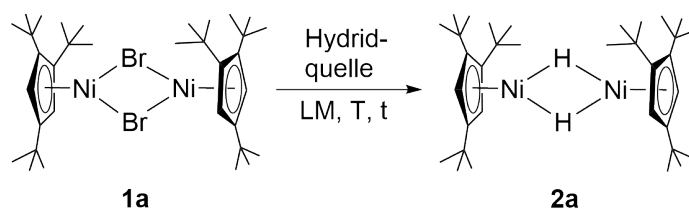
Berry gelang es in einer Eintopfsynthese $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ aus NiBr₂(DME), Na⁴Cp und NaH in THF bei -17 °C zu synthetisieren. Die Reaktion war nach 24 h abgeschlossen und die Ausbeute betrug 40 %. Die Ni-Ni-Bindung wurde mit 2.3 Å angegeben.^[55]

$[\text{Cp}^{\text{Ar}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ ($\text{Cp}^{\text{Ar}} = \text{C}_5(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Et})_5$) konnte von *Wolf* durch Reaktion des entsprechenden Bromid-Dimers mit NaH bei Raumtemperatur nach 24 Stunden erhalten werden.^[15] Allerdings betrug die Ausbeute nur 15 %.^[15] Sowohl *Berry*^[55] als auch *Wolf*^[15] verwendeten einen Überschuss an NaH (12 NaH bzw. 6 NaH).

3.4.1. $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**)

Da die Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit Na_3Sb_7 in THF zur Herstellung von Bis $[(\mu\text{-hydrido})(1,2,4\text{-tri-tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)}]$ (**2a**) sieben Tage dauert, sollte die Synthese von **2a** optimiert werden. *Schädlich* verwendete drei Äquivalente NaH für diese Synthese.^[39] Da es sich dabei aber um sehr geringe Mengen Natriumhydrid handelt (z.B. 20 mg auf 200 mg Edukt), die in der Glovebox aufgrund der Zirkulation und dadurch schwankende Einwaagen Probleme bereitet, sollte in Anlehnung an *Berry*^[55] und *Wolf*^[15] der Überschuss an NaH erhöht werden. Für weitere Syntheseveruche mit Isopropylmagnesiumchlorid und Lithiumtriethylborhydrid wurden zwei Äquivalente verwendet, da sich diese Reagenzien als Lösungen gut dosieren lassen.

Ein Ziel dieser Arbeit bestand darin Komplex **2a** analysenrein und in einer guten Ausbeute herzustellen. Weiterhin sollte das IR-Spektrum auf Banden für die Ni-H-Ni-Bindung untersucht werden.



Schema 3.9.: Synthese von Bis $[(\mu\text{-hydrido})(1,2,4\text{-tri-tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)}]$ (**2a**).

Tab. 3.8.: Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **2a** auf verschiedenen Wegen.

Nummer	Hydridquelle	LM	T [°C]	t [h]	Ausbeute [%]
2a-NaH	6 NaH	THF	−40 °C - RT	21	27
2a-LiEt₃BH	2 LiEt ₃ BH	THF	RT	1	25
2a-<i>i</i>PrMgCl	2 <i>i</i> PrMgCl	THF	−30 °C - RT	24	12

Die Synthese von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) gelang auf mehreren Wegen. Durch Zugabe von sechs Äquivalenten Natriumhydrid zu $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) in THF bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ konnte die Reaktionsmischung nach 21 h aufgearbeitet werden. Die Umsetzung mit zwei Äquivalenten Lithiumtriethylborhydrid (Superhydrid) in THF lieferte dieselben Ergebnisse. *Smytschkow* konnte bei der Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Cr}(\mu\text{-Br})]_2$ mit zwei Äquivalenten Isopropylmagnesiumchlorid als Produkt $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Cr}(\mu\text{-H})]_2$ isolieren, das durch eine β -H-Eliminierung entstand.^[56] Eine analoge Reaktion mit $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) zeigte ebenfalls die Entstehung von **2a**.

Die Ausbeuten betrugen zwischen 12 und 27 %, wobei es möglich ist, diese Ausbeuten noch zu steigern, wenn bei tiefen bzw. tieferen Temperaturen gearbeitet wird.

In allen drei Fällen erfolgte die Aufarbeitung durch Entfernen von THF und anschließende Extraktion mit Pentan. Gegen Ende der Arbeit zeigten letzte Experimente für die Umsetzung mit NaH bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ keine Bildung eines Nickelspiegels, wie zuvor bei Raumtemperatur beobachtet. Die Bildung des Nickelspiegels geht mit der Bildung von $\text{HCp}^{\text{'''}}$ einher und das Produkt lässt sich in diesem Fall nur als ölige Substanz isolieren. Auch längere Reaktionszeiten bei Raumtemperatur liefern schlechte Ergebnisse, da noch mehr $\text{HCp}^{\text{'''}}$ gebildet wird.

Wurde in vorherigen Versuchen ein Nickelspiegel erhalten und nach der Pentanextraktion nicht vollständig abgetrennt, kristallisierte $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aus Pentan nicht oder nur sehr langsam, da sehr viel $\text{HCp}^{\text{'''}}$ gebildet wurde und die Extrakte nach dem Einengen stets ölige Rückstände ergaben. Beim Umkristallisieren zeigte sich der nicht vollständig abgetrennte Nickelspiegel erneut an der Glaswand als schwarzer, pentanunlöslicher Niederschlag. Die Pentanlösung wurde dann in ein weiteres Schlenkrohr überführt, das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Acetonitril gewaschen. Durch Entfernen der Acetonitrillösung und Trocknen des Rückstandes im Ölpumpenvakuum konnte Bis[(μ -hydrido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**2a**) als dunkelbrauner, kristalliner Feststoff erhalten werden. Die Ausbeute bewegte sich dabei im einstelligen Prozentbereich.

Die Elementaranalysen zeigen für **2a-NaH** und **2a-*i*PrMgCl** eine gute Reinheit. Die Werte für **2a-LiEt₃BH** weichen um 1 % ab (Tabelle 3.9).

Der Schmelzpunkt beträgt $121\text{ }^\circ\text{C}$ und liegt somit unter dem von *Zimmer* angegebenen Schmelzpunkt von $154\text{ }^\circ\text{C}$.^[38]

Tab. 3.9.: Elementaranalyse von $[Cp'''Ni(\mu-H)]_2$ (**2a**) ($M = 586.24$ g/mol).

$C_{34}H_{60}Ni_2$	C [%]	H [%]
Theoriewert	69.66	10.32
Messwert 2a-NaH	69.69	10.19
Messwert 2a-LiEt₃BH	68.52	9.75
Messwert 2a-iPrMgCl	69.22	10.38

Bis $[(\mu\text{-hydrido})(1,2,4\text{-tri-}i\text{-tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)}]$ (**2a**) liegt als dunkelbrauner Feststoff vor, der im Durchlicht dunkelgrün erscheint. In Pentan, THF oder C_6D_6 liegt **2a** als dunkelbraune Lösung vor (Abbildung 3.5). Der Komplex ist hydrolyse- und oxidationsempfindlich und verfärbt sich in Lösung nach kurzzeitigem Luftkontakt grün.



Abb. 3.5.: $[Cp'''Ni(\mu-H)]_2$ (**2a**) unter Argonatmosphäre im Licht (links), $[Cp'''Ni(\mu-H)]_2$ (**2a**) in C_6D_6 unter Argonatmosphäre (mitte), $[Cp'''Ni(\mu-H)]_2$ (**2a**) in C_6D_6 nach kurzzeitigem Luftkontakt (rechts).

Für den paramagnetischen Komplex $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) können zwischen +40 und -320 ppm drei breite Signale detektiert werden. Dabei treten die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen bei 14 und 11 ppm mit einem 1:2 Verhältnis in Resonanz und können den *tert*-Butyl-Gruppen in 4- und 1,2-Position zugeordnet werden. Bei -142 ppm werden die Ringprotonen detektiert. Trotz Umkristallisation können im diamagnetischen Bereich Spuren von 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadien beobachtet werden. Auf den folgenden Seiten werden die ^1H -NMR-Spektren von **2a-NaH** (Abbildung 3.6), **2a-LiEt₃BH** (Abbildung 3.7) und **2a-*i*PrMgCl** (Abbildung 3.8) gezeigt.

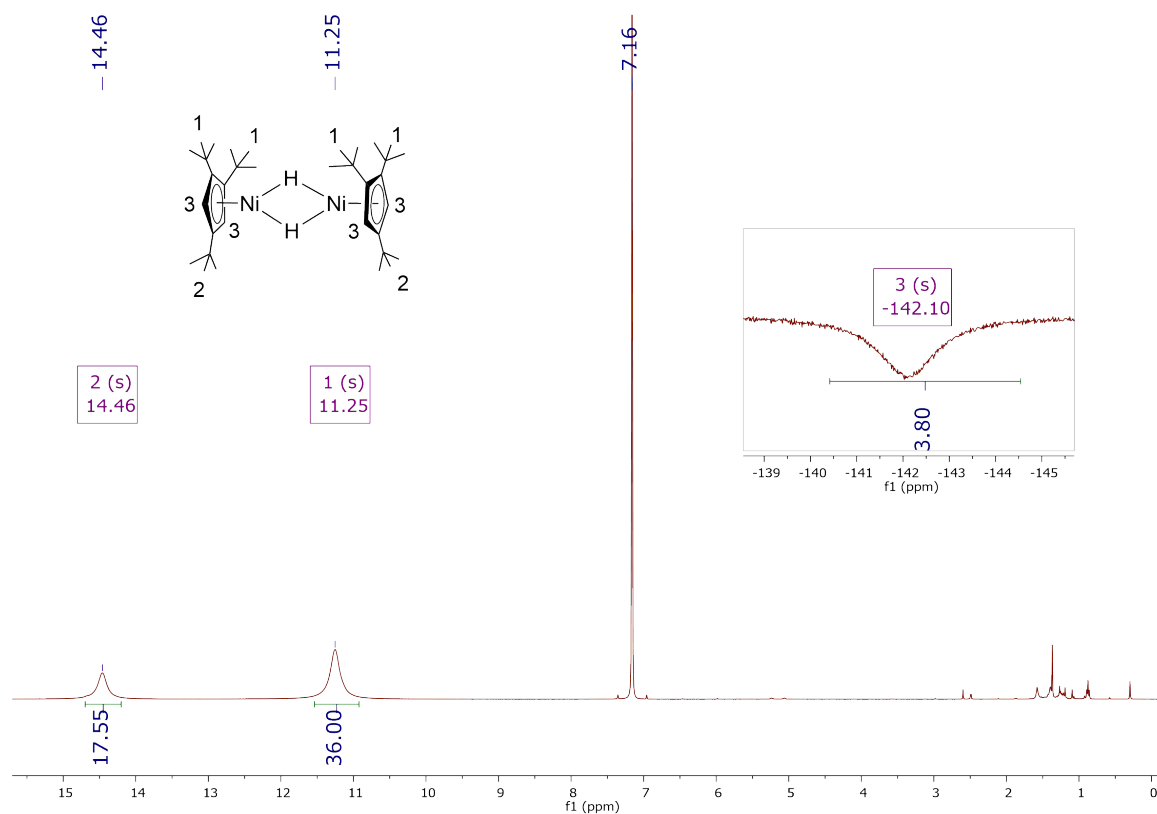


Abb. 3.6.: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a-NaH**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

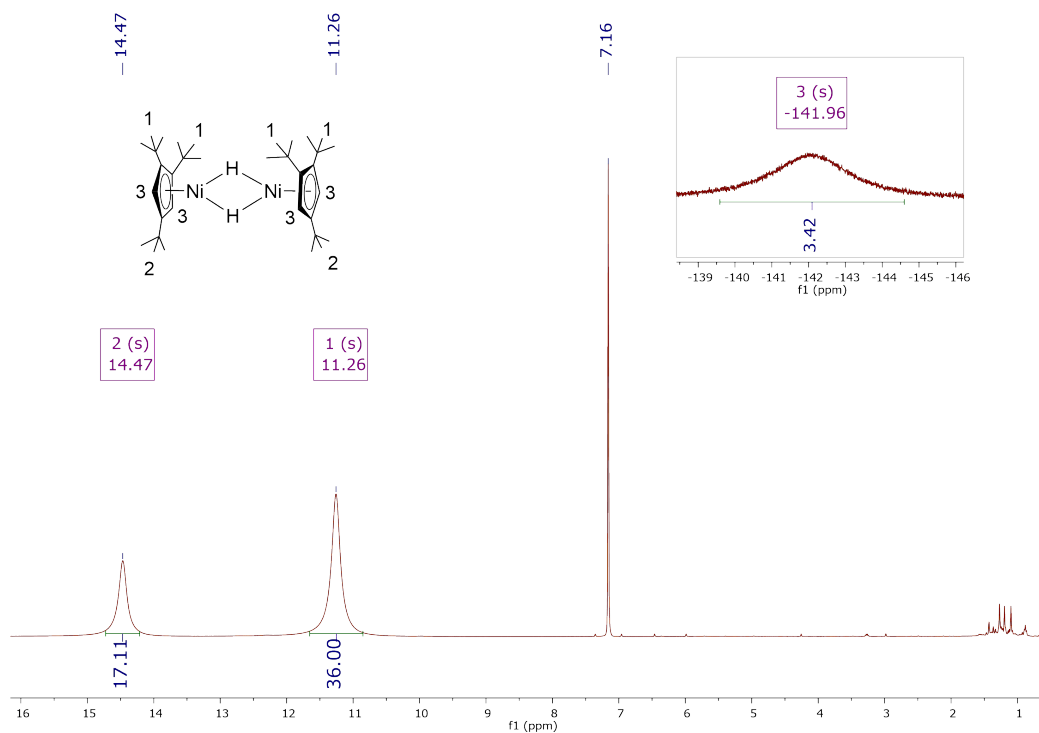


Abb. 3.7.: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a-LiEt₃BH**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

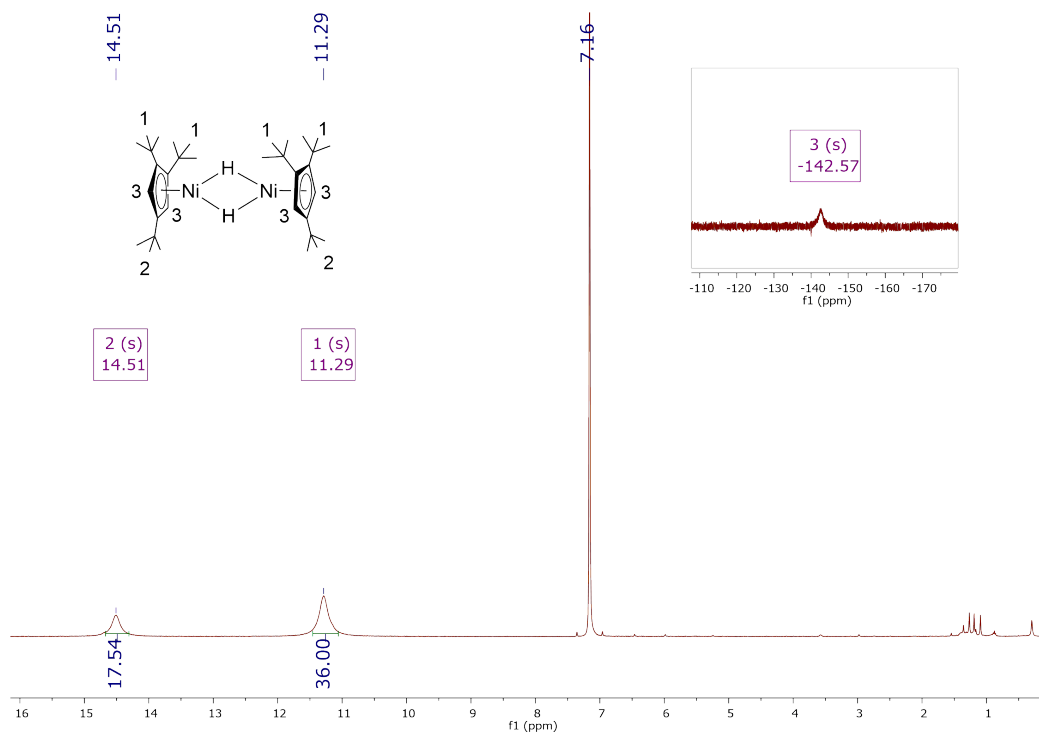


Abb. 3.8.: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a-iPrMgCl**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 3.10.: ^1H -NMR-Daten von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a-NaH**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6), $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a-LiEt₃BH**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6) und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a-iPrMgCl**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

2a-NaH		2a-LiEt ₃ BH		2a-iPrMgCl		Zuordnung
δ [ppm]	$\Delta v_{1/2}$	δ [ppm]	$\Delta v_{1/2}$	δ [ppm]	$\Delta v_{1/2}$	
14.46	55 Hz	14.47	56 Hz	14.51	59 Hz	br, 18H, H-2 , $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
11.25	64 Hz	11.26	58 Hz	11.29	69 Hz	br, 36 H, H-1 , $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
-142.10	306 Hz*	-141.96	495 Hz	-142.57	550 Hz	br, 4H, H-3 , $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-Ring-H}$

* = Halbwertsbreite aus dem Negativen bestimmt ohne Phasenkorrektur

Im Bereich von +200 bis -320 ppm können keine weiteren Signale für die Hydride gefunden werden, trotz Vergrößerung der Signalhöhe.

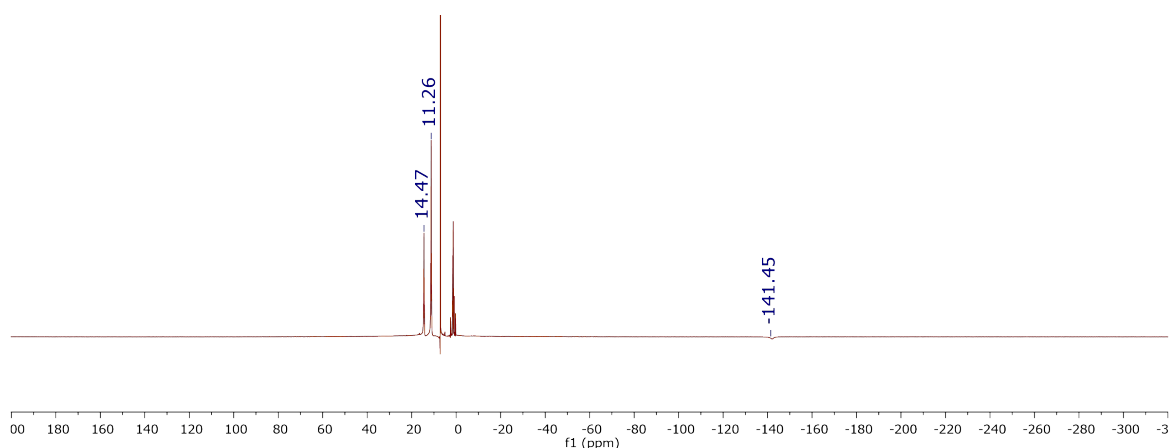


Abb. 3.9.: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a-NaH**) im Bereich von +200 bis -320 ppm (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Im IR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) können ähnliche Banden wie für das Edukt $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) detektiert werden (siehe Kapitel 3.3.1). Die Banden liegen leicht verschoben vor, wobei die genauen Wellenzahlen und deren Intensitäten im experimentellen Teil beschrieben sind. Lediglich eine neue Bande, die sehr schwach und breit ist, kann bei 865 cm^{-1} im IR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ -Komplex (**2a**) detektiert werden.

Schädlich konnte diese Bande auch schon beobachten und eine weitere Bande bei 1570 cm^{-1} , die in dieser Arbeit nicht detektiert werden konnte.^[39]

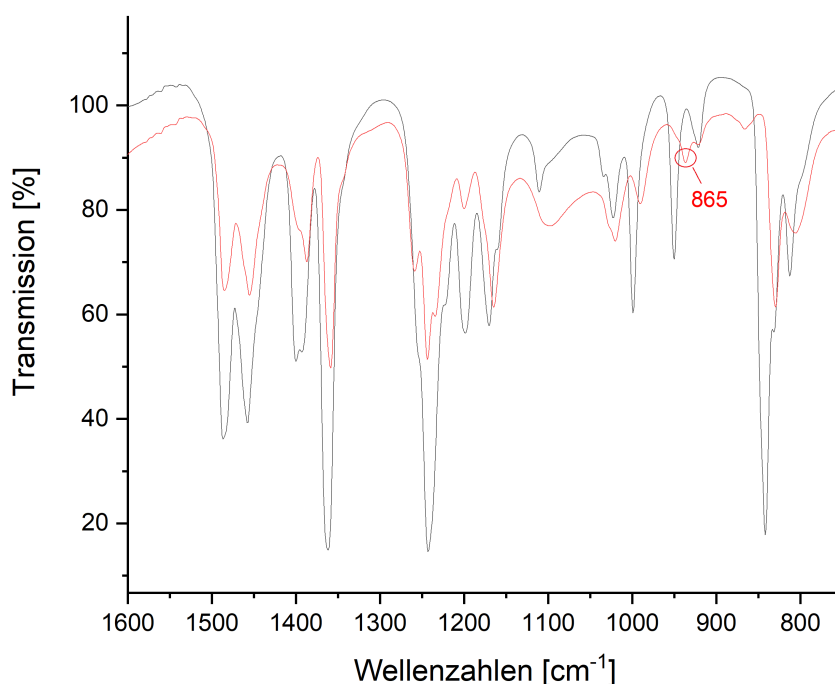


Abb. 3.10.: IR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) (schwarz) und $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) (rot) im Vergleich im Bereich von 1600 bis 750 cm^{-1} .

Macazaga konnte für die Co-H-Co-Bindung in den Mono- μ -Hydrido-Kobaltkomplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoX}]_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-X})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) jeweils eine Bande zwischen 1096 und 1108, sowie zwischen 834 und 840 cm^{-1} beobachten. Die Banden über 1000 cm^{-1} werden als sehr schwach und breit beschrieben und die Banden zwischen 800 und 900 cm^{-1} als schwach.^[57] Diese Zuordnung erfolgte mit Hilfe von Müller^[58] und Moore^[59]. Damit liegt die Bande bei 865 cm^{-1} für Komplex **2a** ungefähr in dem Bereich, in dem eine Bande für die M-H-M-Bindung zu erwarten wäre. Um 1100 cm^{-1} kann keine weitere Bande beobachtet werden.

Zimmer konnte das Hydrid-Dimer **2a** bereits in Form von diffraktometertauglichen Einkristallen vorlegen.^[38] In Tabelle 3.11 sind die wichtigsten Abstände und Winkel von Komplex **2a** dargestellt.

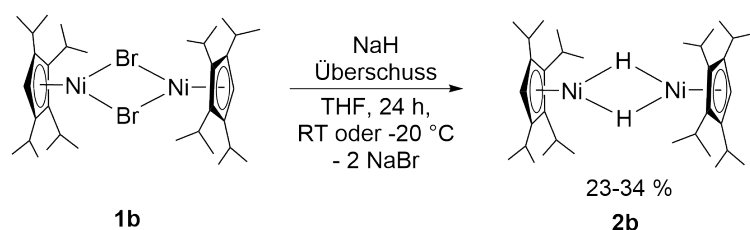
Tab. 3.11.: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ ^[38] (**2a**).

$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ ^[38] (2a)			
Bindung	Abstand [Å]	Winkel	Größe [°]
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni}$	1.738	H1-Ni1-H2	78.512(1814)*
$\text{Ni1}\cdots\text{Ni2}$	2.2707(5)	Ni1-H1-Ni2	98.329(1947)*
Ni1-H1	1.4717(338)*	H1-Ni2-H2	78.944(1812)*
Ni1-H2	1.5767(333)*	Ni1-H2-Ni2	94.767(1835)*
Ni2-H1	1.5286(324)*		
Ni2-H2	1.5083(308)*		

* = Ermittelt aus dem .cif-File der Verbindung.

3.4.2. $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ (2b**)**

Für die Synthese von $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4b**) sollte Bis $[(\mu\text{-hydrido})(1,2,3,4\text{-tetraiso-propyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)}]$ (**2b**) zunächst sauber synthetisiert werden. Weiterhin sollte das IR-Spektrum auf Banden für die Ni-H-Ni-Bindung untersucht werden und das angegebene Signal bei 66 ppm^[39] für die Hydride im ^1H -NMR-Spektrum überprüft werden. Das von *Berry* nicht angegebende Resonanzsignal der Cyclopentadienylringprotonen konnte bereits von *Schädlich* bei -154 ppm detektiert werden.^[39]

**Schema 3.10.:** Synthese von Bis $[(\mu\text{-hydrido})(1,2,3,4\text{-tetraiso-propyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)}]$ (**2b**).

Bis $[(\mu\text{-hydrido})(1,2,3,4\text{-tetraiso-propyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)}]$ (**2b**) wurde in Anlehnung an *Berry et al.* synthetisiert.^[55] Statt einer Eintopfsynthese wurde das reine Bis $[(\mu\text{-bromido})(1,2,3,4\text{-tetraiso-propyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)}]$ (**1b**) mit sechs Äquivalenten Natriumhydrid umgesetzt. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur und bei -20 °C in THF durchgeführt. Für die Reaktion in Kälte wurde eine Lösung von

$[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1b**) in THF und eine Suspension von NaH in THF 30 Minuten bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde die Lösung über eine Spritze zur Suspension gegeben und weitere 30 Minuten bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die Reaktionsmischung wurde für weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt und färbte sich dabei von rot über grün nach braun. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum und nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Pentan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ wurde Komplex **2b** als dunkelbrauner, kristalliner Feststoff erhalten. Dabei betrug die Ausbeute der Reaktion in der Kälte 34 %, während die Ausbeute der bei Raumtemperatur durchgeführten Reaktion 23 % betrug. Im Gegensatz zur Synthese von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) bei der bei einer Temperatur von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ein Nickelspiegel beobachtet werden kann, der zu schlechteren Ausbeuten führt (siehe Kapitel 3.4.1), kann weder bei der Durchführung der Reaktion bei RT, noch bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ für das ${}^4\text{Cp}$ -Derivat **2b** ein Nickelspiegel beobachtet werden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren wurde die Verbindung mittels Elementaranalyse untersucht, wobei eine Abweichung im Kohlenstoffbereich von 1 % vorlag. Der Wasserstoffwert weicht um 0.73 % ab (Tabelle 3.12). Der Schmelzpunkt liegt zwischen 90 und 92 $^\circ\text{C}$.

Tab. 3.12.: Elementaranalyse von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ (**2b**) ($M = 586.24\text{ g/mol}$).

$\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{Ni}_2$	C [%]	H [%]
Theoriewert	69.66	10.32
Messwert	68.66	9.59

Der hydrolyse- und oxidationsempfindliche Komplex $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ (**2b**) liegt als dunkelbrauner Feststoff vor, der im Licht dunkelgrün erscheint. Eine Lösung von **2b** in C_6D_6 verfärbt sich bei Luftkontakt von dunkelbraun nach grün (Abbildung 3.11).

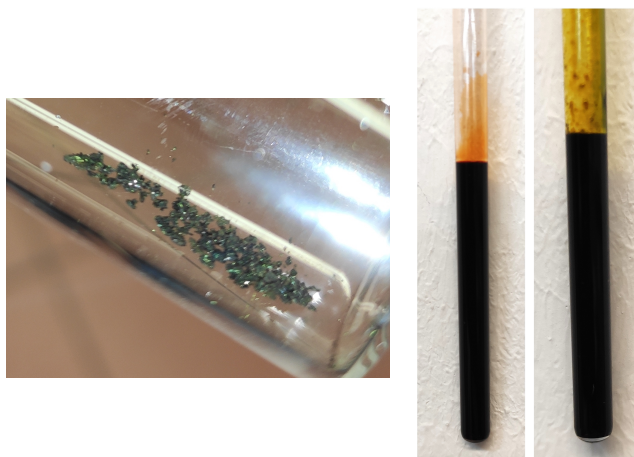


Abb. 3.11.: $[^4CpNi(\mu-H)]_2$ (**2b**) unter Argonatmosphäre im Licht (links), $[^4CpNi(\mu-H)]_2$ (**2b**) in C_6D_6 unter Argonatmosphäre (mitte), $[^4CpNi(\mu-H)]_2$ (**2b**) in C_6D_6 nach kurzzeitigem Luftkontakt (rechts).

Im 1H -NMR-Spektrum können zwischen +40 und -320 ppm fünf breite Signale beobachtet werden (Abbildung 3.12, Tabelle 3.13). Es handelt sich bei **2b** um einen paramagnetischen Komplex. Bei 19.9, 14.1, 12.3 und 10.2 ppm können vier Signale detektiert werden, die nicht weiter zugeordnet werden können, da kein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte. Bei -154.6 ppm treten die Ringprotonen in Resonanz. Trotz Umkristallisation können diamagnetische Verunreinigungen (z.B. Pentan) beobachtet werden, die aus der Gloveboxatmosphäre kommen können.

Tab. 3.13.: 1H -NMR-Daten von $[^4CpNi(\mu-H)]_2$ (**2b**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung	Halbwertsbreite	Zuordnung
δ [ppm]	$\Delta v_{1/2}$ [Hz]	
19.92	94	br, $^4Cp-CH(CH_3)_2$
14.10	338*	br, $^4Cp-CH(CH_3)_2$
13.32	342*	br, $^4Cp-CH(CH_3)_2$
10.17	114	br, $^4Cp-CH(CH_3)_2$
-154.61	603	br, 4Cp -Ring- H

* = Die Halbwertsbreite von diesen Signalen wurde bei halber Höhe des jeweiligen Signals von einer Seite bis zur Mitte des Signals bestimmt und dann mit zwei multipliziert.

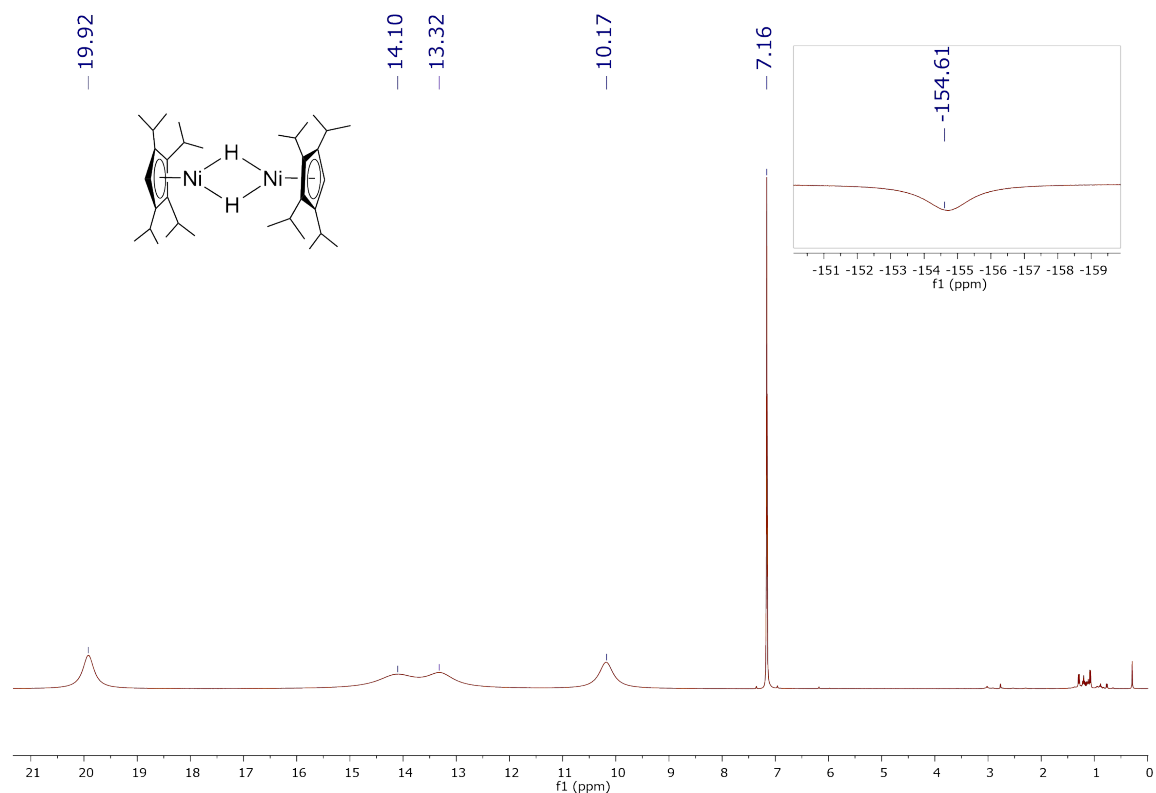


Abb. 3.12.: 1H -NMR-Spektrum von $[^4CpNi(\mu-H)]_2$ (**2b**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6), Reaktion bei Raumtemperatur.

Im Bereich von +200 bis -320 ppm können keine weiteren Signale für die Hydride gefunden werden, trotz Vergrößerung der Signalhöhe.

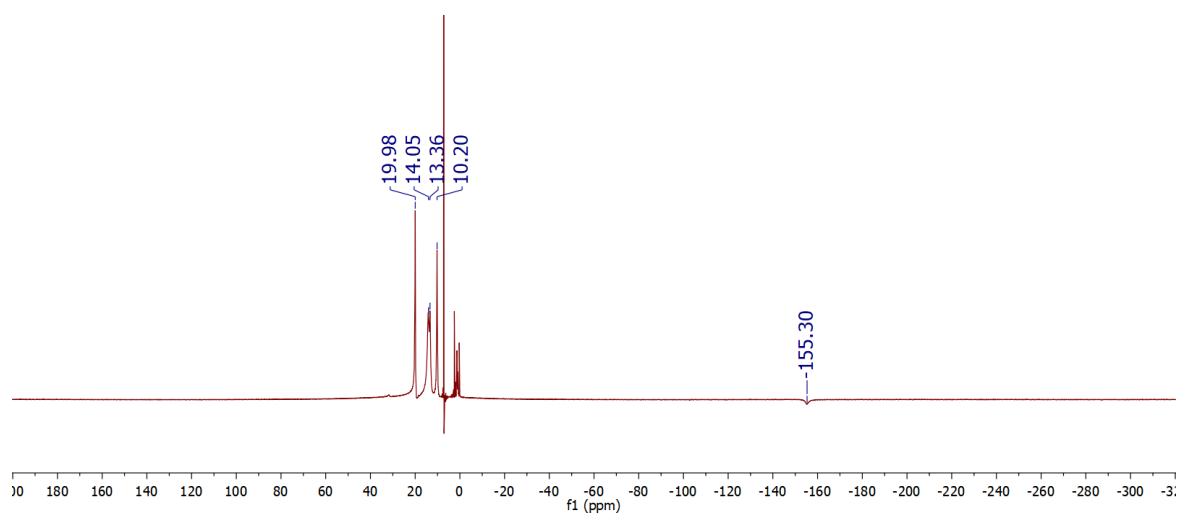


Abb. 3.13.: 1H -NMR-Spektrum von $[^4CpNi(\mu-H)]_2$ (**2b**) im Bereich von +200 bis -320 ppm (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Im IR-Spektrum von $[\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ (**2b**) können ähnliche Banden wie für das Edukt $[\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1b**) detektiert werden (siehe Kapitel 3.3.1). Die Banden liegen leicht verschoben vor, wobei die genauen Wellenzahlen und deren Intensitäten im experimentellen Teil beschrieben sind.

Die Bande bei 1088 cm^{-1} könnte zu einer M-H-M-Bindung gehören. Dies würde sich auch mit den Ergebnissen von *Macazaga* decken, der für die Mono- μ -Hydrido-Kobaltkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CoX}]_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-X})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) jeweils eine Bande zwischen 1096 und 1108, sowie zwischen 834 und 840 cm^{-1} beobachtete.^[57] Diese Zuordnung erfolgte mit Hilfe von *Müller*^[58] und *Moore*^[59].

Im Bereich von 800 bis 900 cm^{-1} kann keine weitere Bande detektiert werden.

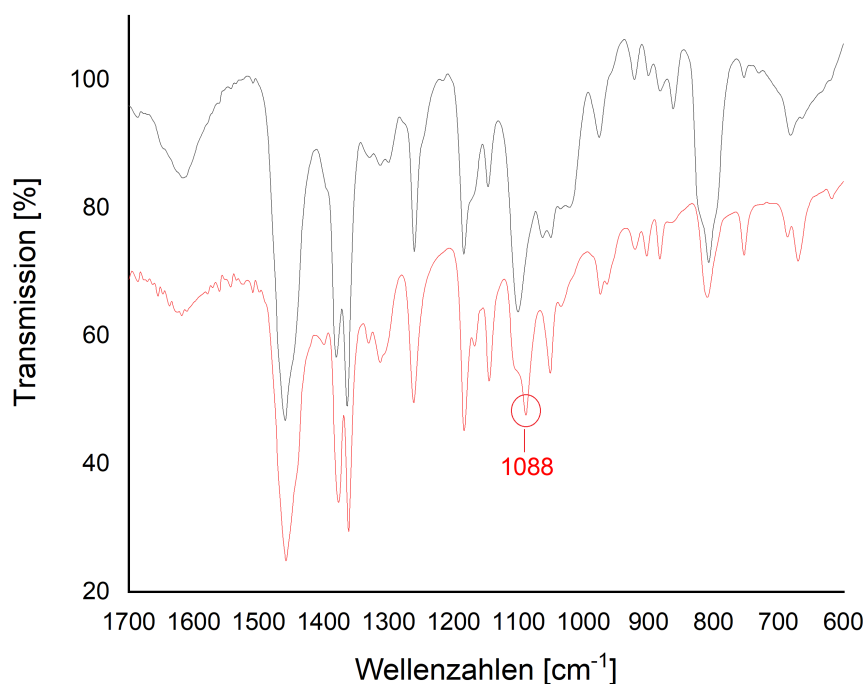


Abb. 3.14.: IR-Spektrum von $[\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1b**) (schwarz) und $[\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ (**2b**) (rot) im Vergleich im Bereich von 1700 bis 600 cm^{-1} .

Berry konnte für $[\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ (**2b**) eine röntgenkristallographische Untersuchung durchführen. In Tabelle 3.14 sind die wichtigsten Abstände und Winkel von Komplex **2b** dargestellt.^[55]

Tab. 3.14.: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ ^[55] (**2b**).

$[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ ^[55] (2b)			
Bindung	Abstand [Å]	Winkel	Größe [°]
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni}$	1.74068(2), 1.73856(2)	Ni-H-Ni	105.741(1), 116.0501(9)
$\text{Ni1}\cdots\text{Ni2}$	2.28638(3)	H-Ni-H	68.709(1), 69.4976(9)
Ni-H	1.34765[2], 1.43382[2]		
$\text{H}\cdots\text{H}$	1.57915(2)		

3.5. Bromido-Hydroxido-verbrückte Cyclopentadienylnickelkomplexe

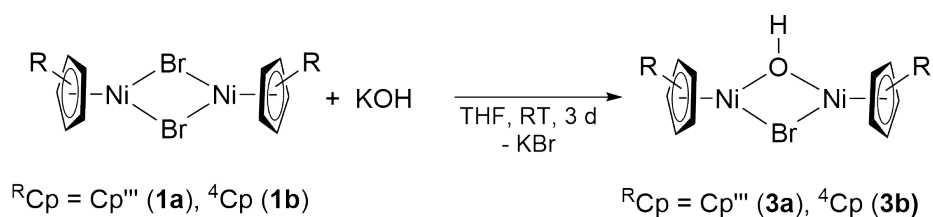
Während die Dihydroxid-verbrückten Nickelkomplexe $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-OH})]_2$ und $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-OH})]_2$ von *Zimmer*^[38] und *Schädlich*^[39] sehr gut charakterisiert werden konnten und röntgenkristallographische Untersuchungen durchgeführt werden konnten, sind Monohydroxid-verbrückte Nickelkomplexe noch unerforscht. *Saurenz* gelang die Kristallisierung von $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-2,6-OC}_6\text{Me}_2\text{H}_3)]$.^[51] Jedoch wurde der Komplex nur über die Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Die Verbindung wurde durch Hydrolyse von $[(\text{}^4\text{CpNi})(\mu\text{-2,6-OC}_6\text{Me}_2\text{H}_3)]_2$ erhalten.

3.5.1. $[(\text{}^R\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ mit $\text{}^R\text{Cp} = \text{Cp}^{\text{'''}}$ (**3a**) und $\text{}^4\text{Cp}$ (**3b**)

Für die Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) und $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1b**) wurde bisher von *F. Zimmer*^[38], *I. Schädlich*^[39] und in früheren eigenen Arbeiten^[40] Na_3Sb_7 verwendet. Auf der Suche nach weiteren Reduktionsmitteln um $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}]_2$ zu synthetisieren wurde Kaliumgraphit in Betracht gezogen. In der Glovebox lagerte seit längerer Zeit Kaliumgraphit ($\text{KC}_{10.3}$), welches für einen ersten Testansatz verwendet werden sollte. Die Reaktion von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) mit Kaliumgraphit wurde in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt, wobei die Reduktion in THF und Benzol die gewünschten Signale im ^1H -NMR-Spektrum bei 16.86, 22.37 und -247.56 ppm für das Dinickelocen $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}]_2$ zeigte. (An dieser Stelle ging man davon aus, dass diese Signale $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}]_2$ zugeordnet werden können.) Der rotbraune Feststoff zeigte in der Elementaranalyse jedoch Abweichungen der C und H-Werte. Die röntgenographische Untersuchung der Kristalle zeigte, dass zwei Nickelatome über ein Bromid verbrückt waren. Bei dem anderen verbrückenden Liganden handelte es sich um ein O, N oder C. Da keine

genauere Angaben getroffen werden konnten, sollte die nächstliegende Verbindung $[(\text{Bis}(1,2,4\text{-tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)})(\mu\text{-bromido})(\mu\text{-hydroxido})]$ gezielt synthetisiert werden.

Da bislang die Signale bei 16, 22 und -247 ppm dem Dinickelocen $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}]_2$ zugeordnet wurden, sollte $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ synthetisiert und die Signale im ^1H -NMR-Spektrum genauer untersucht werden.



Schema 3.11.: Synthese von $[(\text{Bis}(1,2,4\text{-tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)})(\mu\text{-bromido})(\mu\text{-hydroxido})]$ (**3a**) und $[(\text{Bis}(1,2,3,4\text{-tetraisopropyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)})(\mu\text{-bromido})(\mu\text{-hydroxido})]$ (**3b**).

Tab. 3.15.: Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **3a** und **3b**.

Nummer	$\text{}^R\text{Cp}$	Produkt	LM	T [° C]	t [d]	Ausbeute
3a	$\text{Cp}^{\text{'''}}$	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$	THF	RT	3	72 %
3b	$\text{}^4\text{Cp}$	$[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$	THF	RT	3	40 %

Zu einer Lösung von $\text{Bis}[(\mu\text{-bromido})(1,2,4\text{-tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)}]$ (**1a**) bzw. $\text{Bis}[(\mu\text{-bromido})(1,2,3,4\text{-tetraisopropyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)}]$ (**1b**) in THF wurde ein Äquivalent Kaliumhydroxid dazugegeben. Das Reaktionsgemisch färbte sich in beiden Fällen von dunkelrot nach hellrot. Nach drei Tagen wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und nach Aufarbeitung und Umkristallisation bei -30 °C wurde Komplex **3a** bzw. **3b** mit Ausbeuten von 72 bzw. 40 % als orangefarbener Feststoff erhalten (Tabelle 3.15). Die Elementaranalyse zeigt die gute Reinheit von **3a** und **3b** (Tabelle 3.16). Komplex **3a** schmilzt bei 164-165 °C, während der Schmelzpunkt von **3b** bei 112 °C liegt.

Tab. 3.16.: Elementaranalyse von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (**3a**) ($M = 681.12 \text{ g/mol}$) und $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (**3b**) ($M = 681.12 \text{ g/mol}$).

$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (3a)			$[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (3b)		
$\text{C}_{34}\text{H}_{59}\text{BrNi}_2\text{O}$	C [%]	H [%]	$\text{C}_{34}\text{H}_{59}\text{BrNi}_2\text{O}$	C [%]	H [%]
Theoriewert	59.95	8.73	Theoriewert	59.95	8.73
Messwert	60.51	8.36	Messwert	59.81	8.51

$[(\text{Bis}(1,2,4\text{-tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)})(\mu\text{-bromido})(\mu\text{-hydroxido})]$ (**3a**) und $[(\text{Bis}(1,2,3,4\text{-tetraisopropyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)})(\mu\text{-bromido})(\mu\text{-hydroxido})]$ (**3b**) sind hydrolyse- und oxidationsempfindlich und verfärben sich bei Luftkontakt von orangefarben nach grün (Abbildung 3.15).



Abb. 3.15.: $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (**3a**) in C_6D_6 unter Argonatmosphäre (links), $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (**3a**) in C_6D_6 nach kurzzeitigem Luftkontakt (rechts).

Der paramagnetische Komplex **3a** zeigt im ^1H -NMR-Spektrum im Bereich von +40 bis -320 ppm vier breite Signale (Abbildung 3.16, Tabelle 3.17). Bei einer Verschiebung von 22.22 und 16.76 ppm treten die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen in 4- bzw. 1,2-Position in Resonanz. Die Protonen am Cyclopentadienyling können bei -245.97 ppm detektiert werden. Das Signal bei -9.17 ppm kann dem Proton des verbrückten Hydroxidoliganden zugeordnet werden.

Beträgt die Reaktionszeit nicht drei, sondern fünf Tage, können weitere Signale bei 11 und 14 ppm für $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-OH})]_2$ detektiert werden.

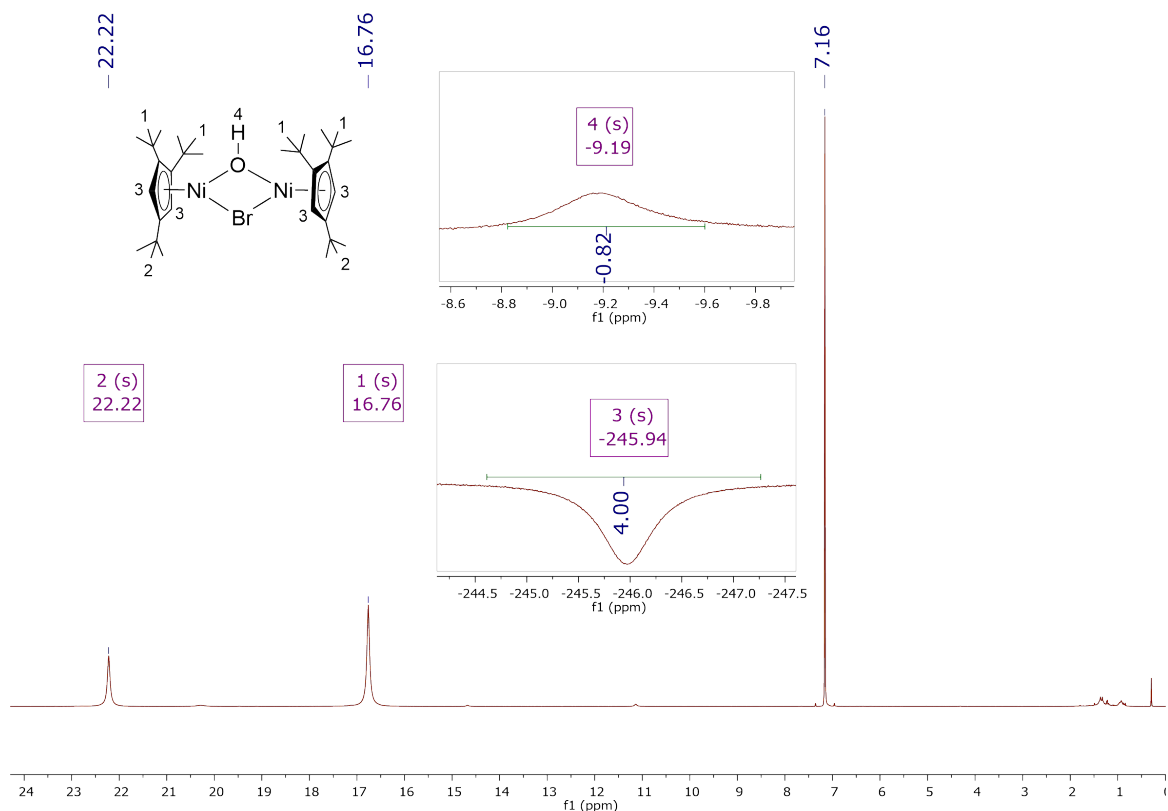


Abb. 3.16.: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (**3a**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 3.17.: ^1H -NMR-Daten von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (**3a**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Integral	Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
22.22	18H	25	br, H-2 , $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
16.76	36H	25	br, H-1 , $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
-9.19	1H	156	br, H-4 , $\mu\text{-OH}$
-245.94	4H	249	br, H-3 , $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-Ring-H}$

Auch bei Komplex **3b** handelt es sich um einen paramagnetischen Komplex. Im 1H -NMR-Spektrum können im Bereich von +40 bis -320 ppm sieben breite Signale des Komplexes beobachtet werden (Abbildung 3.17, Tabelle 3.18). Bei einer Verschiebung von 34.13, 29.28, 23.36, 19.38 und 14.53 ppm treten die Methyl- und die Methinprotonen der Isopropylgruppen in Resonanz. Eine genaue Zuordnung gelang nicht. Die Protonen am Cyclopentadienylring können bei -261.43 ppm detektiert werden. Das Signal bei -33.59 ppm kann dem Proton des verbrückten Hydroxidoliganden zugeordnet werden.

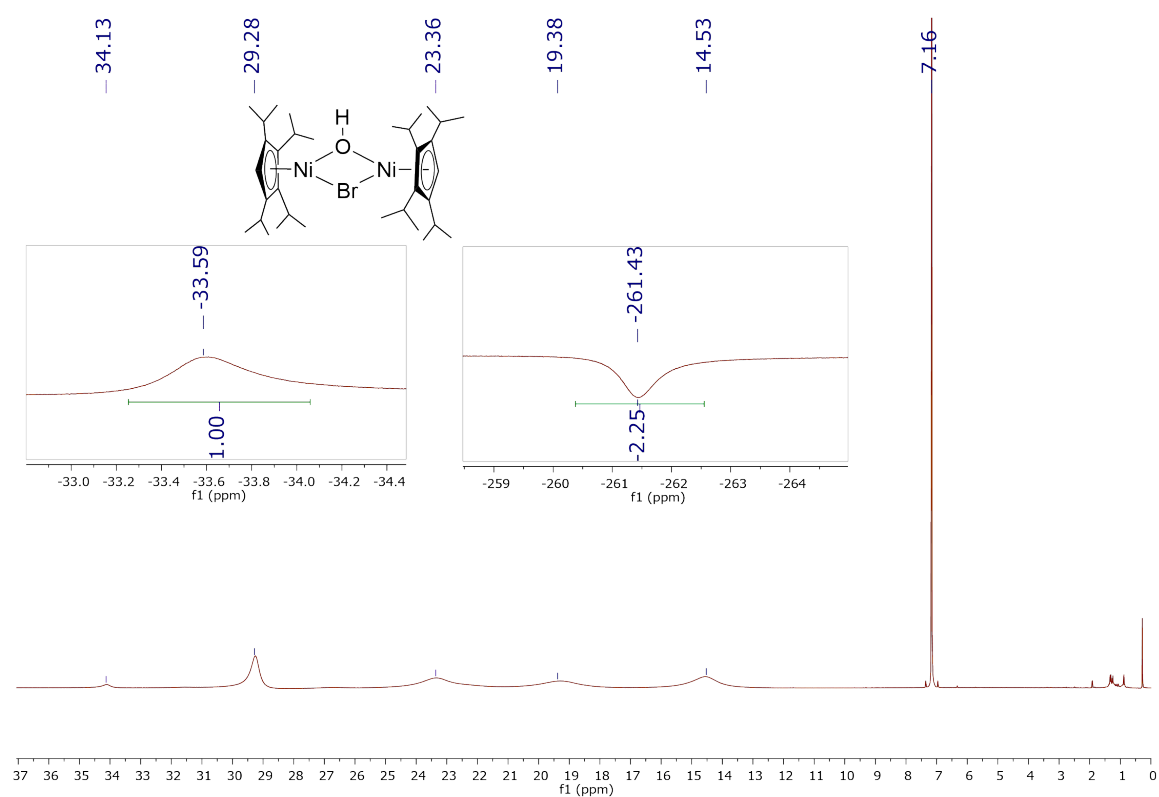


Abb. 3.17.: 1H -NMR-Spektrum von $[(^4CpNi)_2(\mu-Br)(\mu-OH)]$ (**3b**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 3.18.: ^1H -NMR-Daten von $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (**3b**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Integral	Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
34.13	-	123	br, ${}^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
29.28	-	128	br, ${}^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
23.36	-	482	br, ${}^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
19.38	-	593	br, ${}^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
14.53	-	394	br, ${}^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
-33.59	1H	177	br, $\mu\text{-OH}$
-261.43	2H	287	br, ${}^4\text{Cp-Ring-H}$

Im IR Spektrum von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (**3a**) und $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (**3b**) finden sich, wie zu erwarten, eine Schwingungsbande bei 3661 bzw. 3667 cm^{-1} für die O-H-Valenzschwingung der verbrückenden Hydroxidoliganden. Die Wellenzahlen der alkylierten Cyclopentadienylliganden sind für beide Komplexe nur leicht verschoben gegenüber $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) und $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1b**). Die genauen Wellenzahlen der Banden für Verbindung **3a** und **3b** und deren Intensitäten sind im experimentellen Teil aufgeführt.

Für $[(\text{Bis}(1,2,4\text{-tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)})(\mu\text{-bromido})(\mu\text{-hydroxido})]$ (**3a**) konnten orangefarbene Einkristalle durch Kristallisation bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aus Pentan erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Komplex **3a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ mit vier symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle. Es handelt sich um einen Zweikernkomplex, in dem zwei $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Liganden über eine η^5 -Koordination an die Nickelkationen binden. Die Nickelzentren sind über einen Hydroxido- und einen Bromidoliganden verbrückt. Die $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Liganden liegen ekliptisch vor.

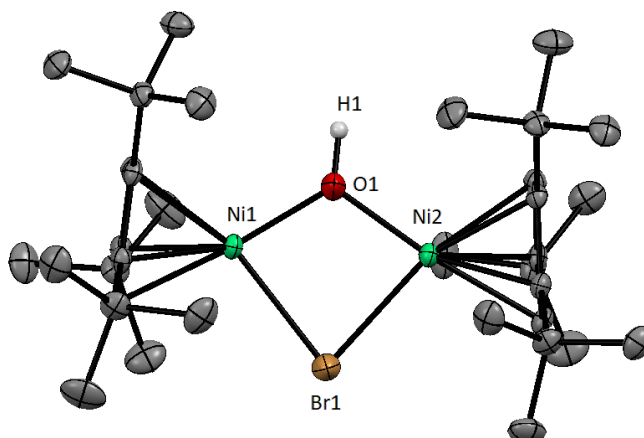


Abb. 3.18.: Festkörperstruktur von $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (**3a**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, außer für den Hydroxidoliganden. Die Fehlordnungen im Cp-Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Abstand zwischen den Nickelkationen und den Zentren der Cyclopentadienylliganden liegt zwischen 1.787 und 1.789 Å. Der Abstand des Bromidoanions zu den Metallzentren beträgt 2.478 bzw. 2.468 Å und der Abstand des Sauerstoffatoms zu den Nickelkationen beträgt 1.903 bzw. 1.909 Å. Der Ni-Ni-Abstand liegt bei 3.190 Å und kann damit als nichtbindend betrachtet werden. Der $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni-Br}$ -Winkel ist 135.90 bzw. 135.92° groß und der $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni-O1}$ -Winkel 140.80 bzw. 141.17°. Die O-Ni-Br-Winkel, sowie der Ni1-Br1-Ni2-Winkel liegen bei ca. 80°. Der Ni1-O1-Ni2-Winkel beträgt 113.59°. Damit liegt der Ni-O-Ni-Br-Vierring als sogenanntes Drachenviereck vor. Die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tabelle 3.19 zusammengefasst.

Das capped-sticks-Modell zeigt, dass sich die verbrückenden Liganden so anordnen, dass sie zwischen den *tert*-Butyl-Gruppen genug Platz haben (Abbildung 3.19). Das Kalottenmodell zeigt die Abschirmung der Metallzentren durch die alkylierten Cyclopentadienylliganden, das Bromido- und das Hydroxidalanion (Abbildung 3.20).

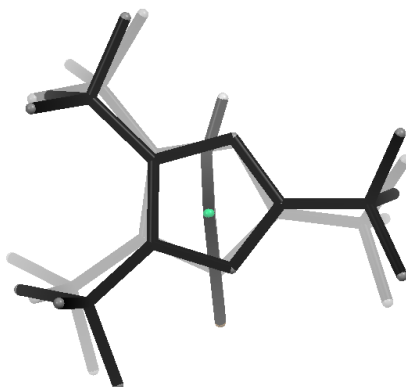


Abb. 3.19.: Festkörperstruktur von $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (**3a**) als capped-sticks-Modell mit Tiefenvorgabe. Die Wasserstoffatome (außer am Hydroxidoliganden) und Fehlordnungen im Cp-Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

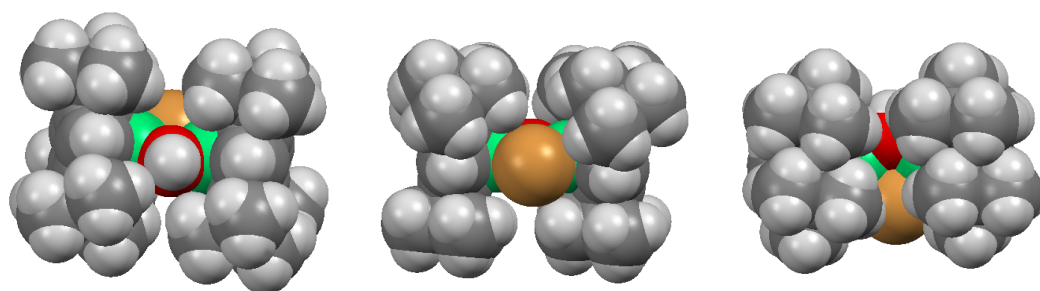


Abb. 3.20.: Festkörperstruktur von $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (**3a**) als Kalottenmodell. Die Fehlordnungen im Cp-Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 3.19 zeigt ausgewählte Abstände und Winkel für $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (**3a**). Zum Vergleich finden sich in Tabelle 3.20 ausgewählte Abstände und Winkel von $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-2,6-OC}_6\text{Me}_2\text{H}_3)]$.^[51]

Tab. 3.19.: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (**3a**).

$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (3a)			
Bindung	Abstand [Å]	Winkel	Größe [°]
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1}$	1.787	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1-O1}$	141.17
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni2}$	1.789	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1-Br1}$	135.90
$\text{Ni1}\cdots\text{Ni2}$	3.190	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni2-O1}$	140.80
Ni1-Br1	2.4784(5)	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni2-Br1}$	135.92
Ni2-Br1	2.4680(5)	Ni1-Br1-Ni2	80.312(15)
Ni1-O1	1.9034(18)	Ni1-O1-Ni2	113.58(10)
Ni2-O1	1.9090(18)	O1-Ni1-Br1	82.93(6)
		O1-Ni2-Br1	83.11(6)

Tab. 3.20.: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-2,6-OC}_6\text{Me}_2\text{H}_3)]$.^[51]

$[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-2,6-OC}_6\text{Me}_2\text{H}_3)]$ ^[51]			
Bindung	Abstand [Å]	Winkel	Größe [°]
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1}$	1.820	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni-O(OH)}$	139.89, 140.15*
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni2}$	1.824	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni-O(Ar)}$	144.48, 144.63*
Ni1-O(OH)	1.925(11)	O(OAr)-Ni1-O(OH)	72.9(5)
Ni2-O(OH)	1.902(11)	O(OAr)-Ni2-O(OH)	73.3(5)
Ni1-O(OAr)	1.9824(19)	Ni1-O(OH)-Ni2	108.2(6)
Ni2-O(OAr)	1.986(2)	Ni1-O(OAr)-Ni2	102.72(9)
Ni1-Ni2	3.099(2)		

* = Ermittelt aus dem .cif-File der Verbindung

3.6. Bromido-Hydrido-verbrückte Cyclopentadienylnickelkomplexe

Die Reduktion von Cp_2NbCl_2 bzw. Cp_2TiCl_2 mit Kalium in Toluol ergab die binuklearen Fulvalenkomplexe $(\eta^5:\eta^5-C_{10}H_8)(C_5H_5)_2Nb_2(\mu-H)(\mu-Cl)$ und $(\eta^5:\eta^5-C_{10}H_8)(C_5H_5)_2Ti_2(\mu-H)(\mu-Cl)$.^[60]

$[Me_2Si(\eta^5-C_5H_4)_2Yb(THF)]_2(\mu-H)(\mu-Cl)$ konnte aus $[Me_2Si(\eta^5-C_5H_4)_2Yb](\mu-Cl)_2$ mit einem Überschuss Natriumhydrid erhalten werden.^[61] Auch der Chlorido-Hydrido-verbrückte Rutheniumkomplex von *Bernal* wurde mit einem Überschuss Natriumhydrid nach vier Stunden bei Raumtemperatur erhalten. Bei einer Reaktionszeit von 18 Stunden wurde der Hydrido-verbrückte Komplex erhalten.^[62]

Baudry verwendete ein halbes Äquivalent $NaHBET_3$ zur Synthese von $Cp'_2Sm(\mu-H)(\mu-Cl)SmCp'_2$. Diese Verbindung liegt im Gleichgewicht mit $[Cp'_2SmCl]_2$ und $[Cp'_2SmH]_2$. Die Umsetzung mit einem Äquivalent $NaHBET_3$ führte hingegen zu $[Cp'_2SmH]_2$.^[63]

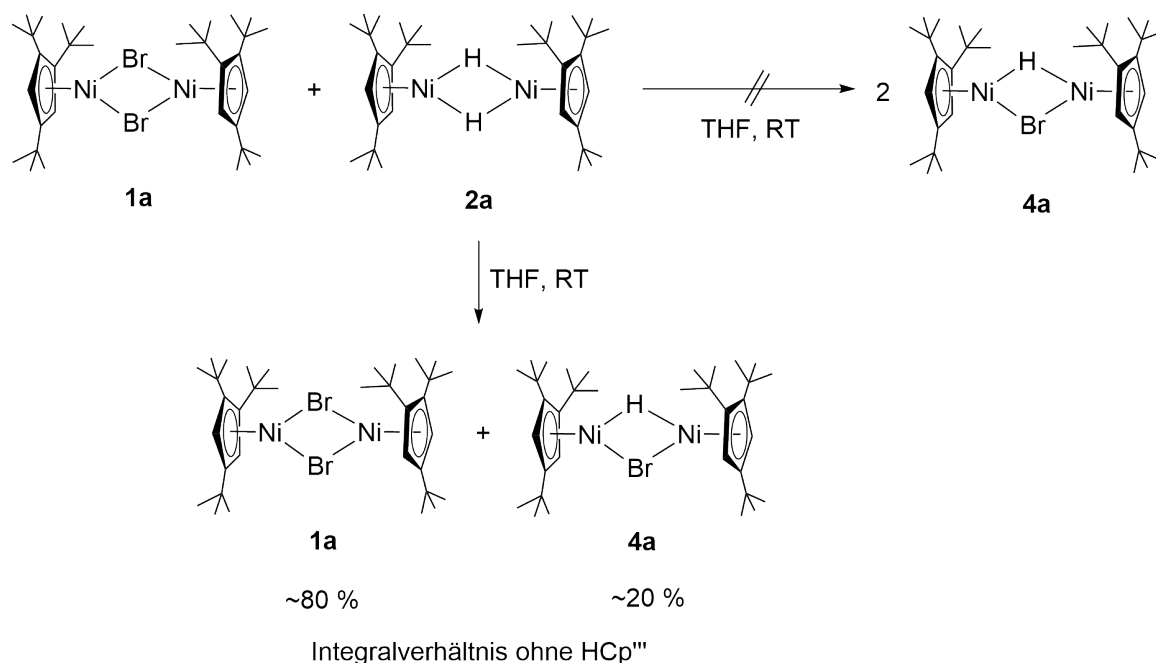
Okuda^[64] und *Howard*^[65] synthetisierten Chlorido-hydrido-verbrückte Lanthanoidkomplexe durch Austauschreaktion des entsprechenden Hydrid-Dimers mit dem Chlorid-Dimer. Während die Reaktion bei *Okuda* in Benzol nach drei Stunden abgeschlossen war^[64], beobachtete *Howard* bei Raumtemperatur eine sehr langsame Reaktion^[65]. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden bei 70 °C konnten die Komplexe $[(^tBuC_5H_4)Ln(\mu-H)(\mu-Cl)(^tBuC_5H_4)]$ ($Ln=Y, Lu$) mit einer Ausbeute von 64-74 % erhalten werden.^[65]

3.6.1. Syntheseversuch von $[(Cp'''Ni)_2(\mu-Br)(\mu-H)]$ (**4a**)

Da $Bis[(\mu-hydrido)(1,2,4-tri-tert-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)]$ (**2a**) und $Bis[(\mu-hydroxido)(1,2,4-tri-tert-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)]$ (**6a**) für die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen dieselben Signale im 1H -NMR-Spektrum zeigen und sich nur das Signal für die Protonen am Cyclopentadienylring unterscheidet, kann davon ausgegangen werden, dass $[(Bis(1,2,4-tri-tert-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II))-(\mu-bromido)(\mu-hydrido)]$ (**4a**) und $[(Bis(1,2,4-tri-tert-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II))-(\mu-bromido)(\mu-hydroxido)]$ (**3a**) auch ähnliche Signale im 1H -NMR-Spektrum zeigen. Dies sollte im folgenden Versuch untersucht werden.

Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$

In einem ersten Versuch wurde ein Äquivalent $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) mit einem Äquivalent $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) bei Raumtemperatur in THF gerührt (Schema 3.12). Nach 8 und 16 Tagen wurde 1 mL der Reaktionslösung entnommen und ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen.



Schema 3.12.: Syntheseversuch von $[(\text{Bis}(1,2,4\text{-tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)})(\mu\text{-bromido})(\mu\text{-hydrido})]$ (**4a**).

Neben den bereits bekannten Signalen von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) können im ^1H -NMR-Spektrum drei neue Signale bei 16.82, 22.30 und -247.73 ppm detektiert werden (Abbildung 3.21, Tabelle 3.21). Diese Signale können dem Hydrido-Bromido-verbrückten Komplex $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4a**) zugeordnet werden. $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) haben sich nicht zu gleichen Teilen umgesetzt. Das Integralverhältnis vom Bromid-Dimer **1a** zum Hydrid-Dimer **2a** beträgt nur noch 1:0.17. Dies hängt sehr wahrscheinlich mit der Bildung von $\text{HCp}^{\text{'''}}$ zusammen.

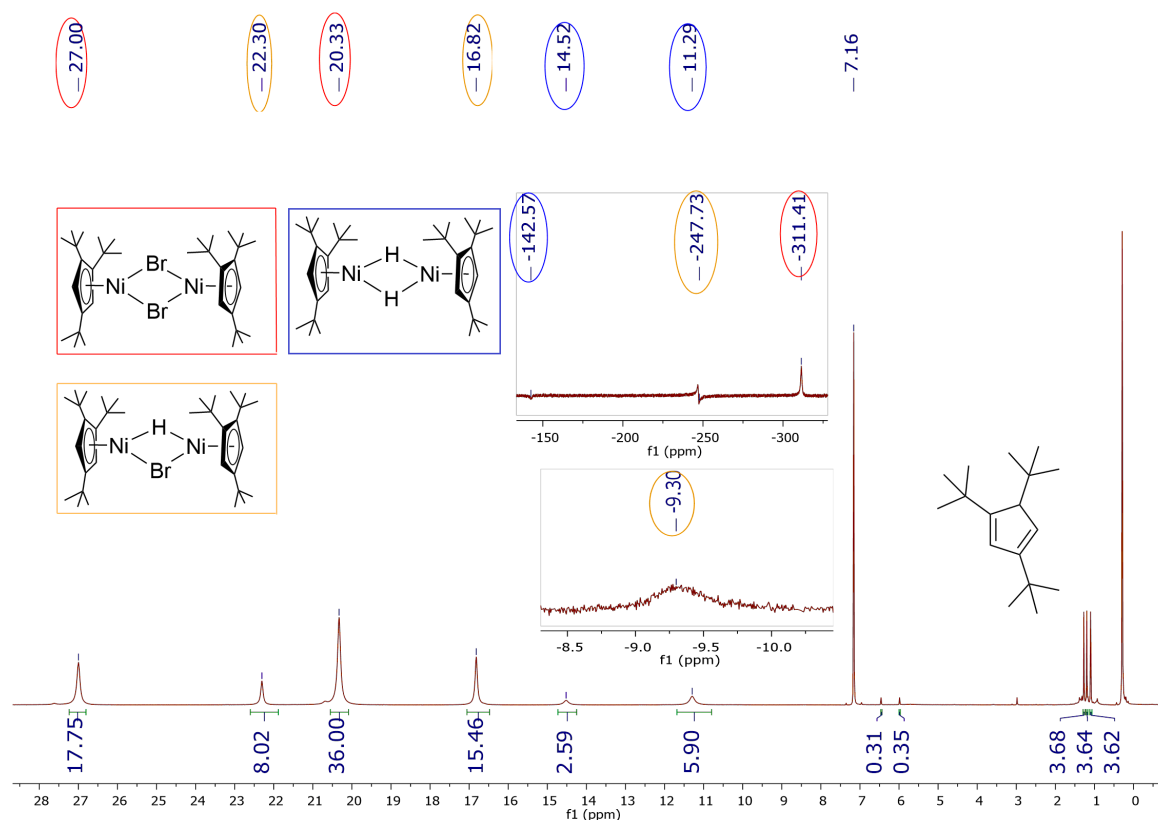


Abb. 3.21.: ^1H -NMR-Spektrum zum Synthesversuch von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4a**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6), Reaktionszeit 8 d.

Tab. 3.21.: ^1H -NMR-Daten von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4a**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Integral	Halbwertsbreite $\Delta v_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
22.30	18H	23	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
16.82	36H	25	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
-9.30	1H	166	br, $\mu\text{-H}$
-247.73	4H	180*	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-Ring-H}$

* = Halbwertsbreite nach Phasenkorrektur bestimmt.

Nach einer Reaktionszeit von 16 Tagen kann etwas mehr $\text{HCp}^{\text{'''}}$ detektiert werden. Das Hydrid-Dimer **2a** ist komplett verbraucht. Das Bromid-Dimer **1a** und der HBr-Komplex **3a** liegen im Integralverhältnis 1:0.25 vor (Abbildung 3.22, Tabelle 3.22).

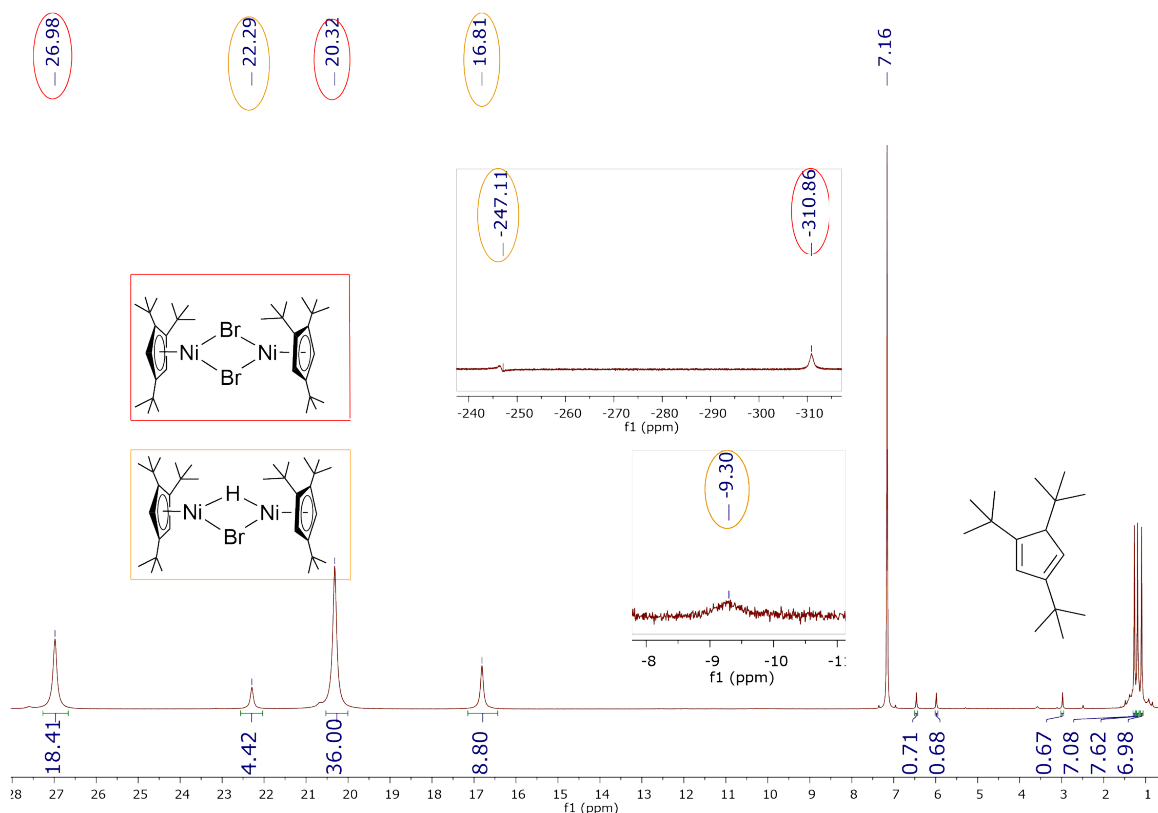


Abb. 3.22.: ^1H -NMR-Spektrum zum Syntheseversuch von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4a**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6), Reaktionszeit 16 d.

Tab. 3.22.: ^1H -NMR-Daten von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4a**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Integral	Halbwertsbreite $\Delta v_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
22.29	18H	31	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
16.81	36H	30	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
-9.30	1H	197	br, $\mu\text{-H}$
-247.11	4H	240*	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-Ring-H}$

* = Halbwertsbreite nach Phasenkorrektur bestimmt.

Bei der Reaktion von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) mit $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) zu $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4a**) könnten weitere $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}]$ - und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiH}]$ -Fragmente entstehen (Abbildung 3.23). Der Hydridoligand von **4a** könnte wie ein azides H-Atom fungieren und sich als Proton zusammen mit $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-}$ in Form von $\text{HCp}^{\text{'''}}$ abspalten.

Zugleich könnte eines der beiden Nickelatome des Zweikernkomplexes zum elementaren Nickel reduziert werden, da das Hydrid als H^+ zum $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Anion wandert, mit diesem $\text{HCp}^{\text{'''}}$ bildet und sein Elektronenpaar am betreffenden Nickelatom zurücklässt, welches dadurch zum elementaren Nickel reduziert wird. Eine $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}]$ -Einheit bleibt übrig und bildet mit einer anderen das Bromid-Dimer (**1a**) zurück. Dies könnte eine mögliche Erklärung für die geringe Ausbeute von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4a**) sein (Abbildung 3.23).

Die Entstehung von Nickel lässt sich auch anhand eines Nickelspiegels am Reaktionsgefäß beobachten. Zusätzlich wird im ^1H -NMR-Spektrum in diesen Fällen $\text{HCp}^{\text{'''}}$ detektiert.

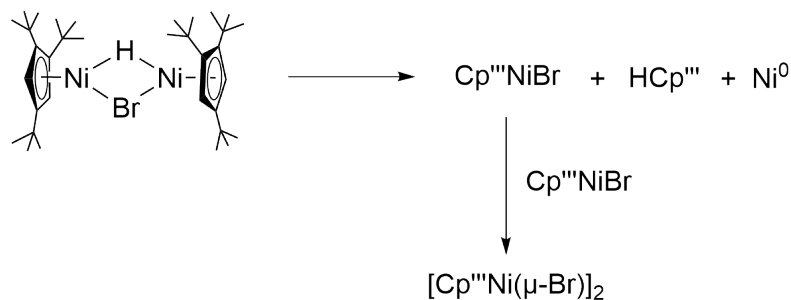
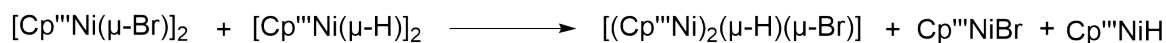
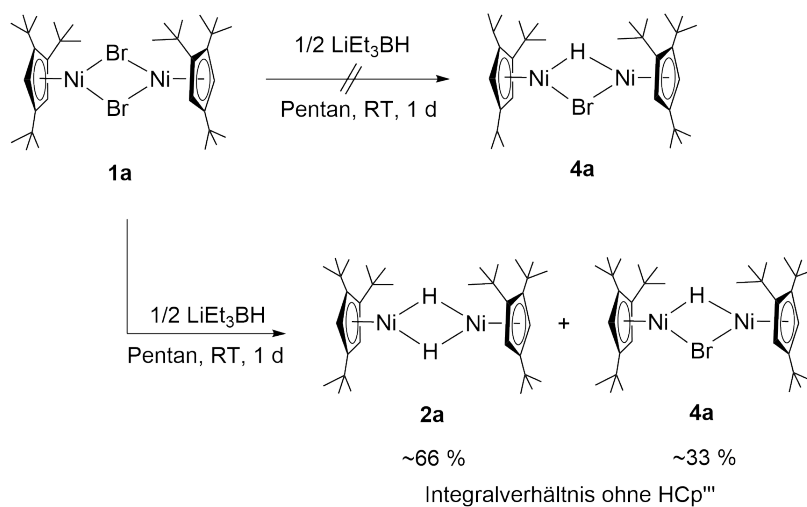


Abb. 3.23.: Hypothese zum Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) mit $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**).

Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit 1 und 0.5 Äquivalenten LiEt_3BH

Baudry setzte $[\text{Cp}'_2\text{SmCl}]_2$ mit einem und einem halben Äquivalent NaHBEt_3 um. Bei der Umsetzung mit einem Äquivalent konnte das Hydrid-Dimer erhalten werden. Mit einem halben Äquivalent konnte $[(\text{Cp}'_2\text{Sm})_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-H})]$ synthetisiert werden.^[63]

Um $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4a**) zu erhalten wurde $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) zunächst mit einem Äquivalent LiEt_3BH umgesetzt. Hier fand lediglich die Bildung des Hydrid-Dimers $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) statt. Die Umsetzung mit einem halben Äquivalent LiEt_3BH nach *Baudry*^[63] zeigte im ^1H -NMR-Spektrum Signale bei 16.79 und 22.29 ppm, die $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4a**) zugeordnet werden können (Abbildung 3.24, Tabelle 3.23). Das ^1H -NMR-Spektrum wurde nur von +40 bis 0 ppm aufgenommen.



Schema 3.13.: Syntheseversuch von $[(\text{Bis}(1,2,4\text{-tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl)\text{nickel(II)})(\mu\text{-bromido})(\mu\text{-hydrido})]$ (**4a**).

Es kann davon ausgegangen werden, dass Ethylanionen aus dem Hydrido(triethyl)borat als weitere Hydridquelle dienen, da mehr als ein Äquivalent Hydrid pro Äquivalent Et_3BH^- -Anion im Reaktionsprodukt gefunden wurde.

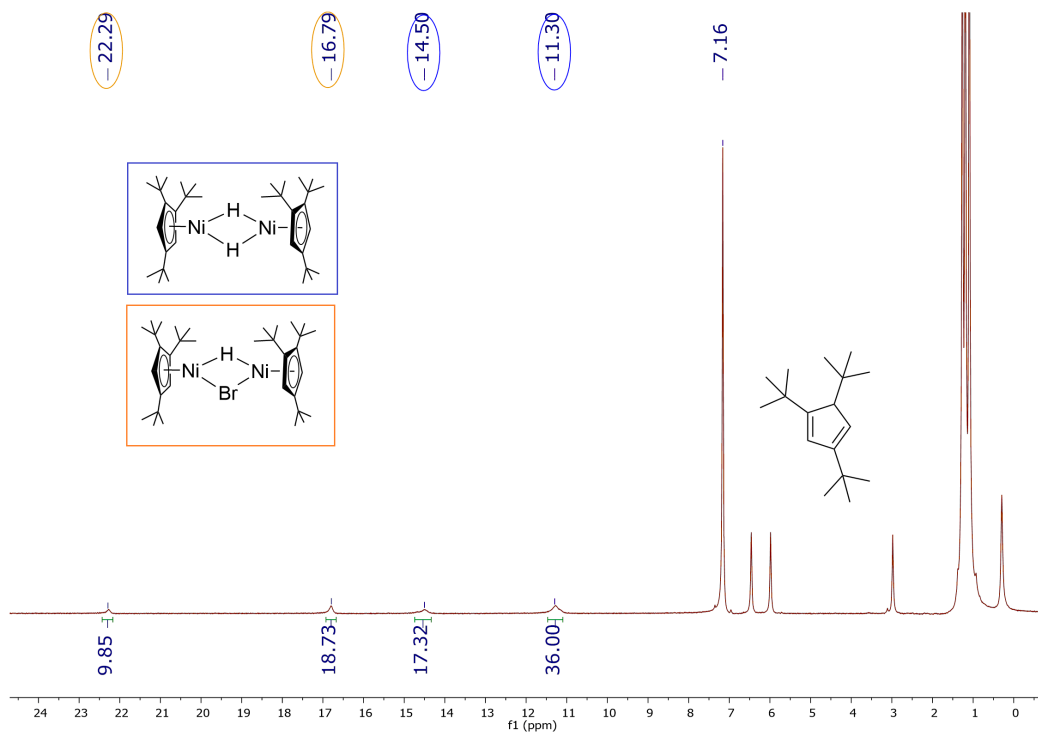


Abb. 3.24.: 1H -NMR-Spektrum zum Syntheseversuch von $[(Cp'''Ni)_2(\mu-Br)(\mu-H)]$ (**4a**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 3.23.: ^1H -NMR-Daten von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4a**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Integral	Halbwertsbreite $\Delta v_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
22.29	18H	35	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
16.79	36H	38	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$

Beim zweiten Syntheseversuch wurde eine vollständige Umsetzung zu $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4a**) erwartet. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt jedoch ein 1:2-Verhältnis von **4a** zu $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**). $\text{HCp}^{\text{'''}}$ liegt als Hauptprodukt vor.

Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit NaH in THF

Schädlich zeigte bereits für die Umsetzung von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1b**) mit drei Äquivalenten NaH in THF, dass zwischen 30 und 60 Minuten mit ca. 60 % die größte Konzentration an $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4b**) vorliegt. Allerdings wurde zeitgleich noch $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1b**) und $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ (**2b**) detektiert.^[39]

$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) wurde mit verschiedenen Äquivalenten NaH umgesetzt und zu verschiedenen Zeitpunkten untersucht. Dafür wurde 1 mL aus der Reaktionslösung entnommen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Anschließend wurden 0.6 mL C_6D_6 zum Rückstand gegeben und vermessen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse befindet sich in Tabelle 3.24. Die Bildung von $\text{HCp}^{\text{'''}}$ wird dabei nicht berücksichtigt. Komplex $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4a**) wurde immer mit $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**), $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) oder beiden Nickelkomplexen detektiert.

Die Produkte der in Tabelle 3.24 aufgeführten Umsetzungen können nur als Öl isoliert werden, da viel $\text{HCp}^{\text{'''}}$ gebildet wird. In den meisten Fällen ist auch ein Nickelspiegel zu beobachten. Für die Synthese von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) eignet sich am besten ein Überschuss an Natriumhydrid und eine Reaktionstemperatur von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ (siehe Kapitel 3.4.1).

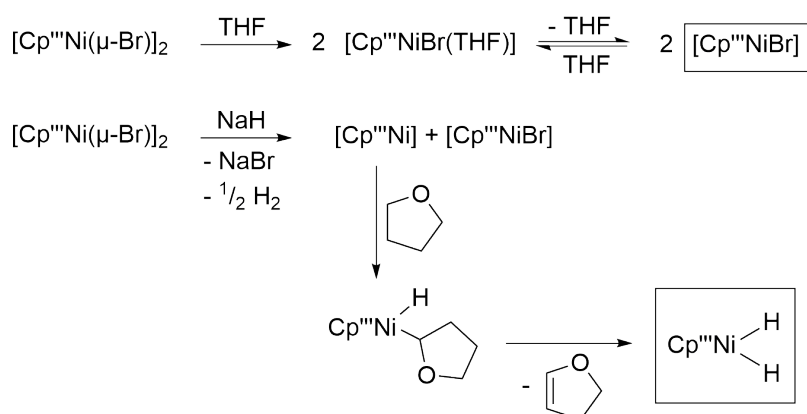
Tab. 3.24.: Produkte bei der Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit verschiedenen Äquivalenten NaH in THF. Integralverhältnisse ohne Berücksichtigung von $\text{HCp}^{\text{'''}}$.

Äquivalente NaH	T [°C]	Zeit	Produkt/e	Integralverhältnis in %
0.5	23	1 d	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$	9 %
			$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})(\mu\text{-Br})]_2$	91 %
1	23	1 d	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$	47 %
			$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})(\mu\text{-H})]_2$	53 %
2	22	5 h	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$	7 %
			$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})(\mu\text{-Br})]_2$	93 %
2	23	2 d	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})(\mu\text{-H})]_2$	100 %
2.4	19	3 h	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$	6 %
			$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})(\mu\text{-Br})]_2$	94 %
2.4	22	3 h	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$	12 %
			$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})(\mu\text{-Br})]_2$	88 %
2.4	30	2 h	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$	12 %
			$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})(\mu\text{-Br})]_2$	88 %
3	22	1 h	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$	13 %
			$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})(\mu\text{-Br})]_2$	74 %
			$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})(\mu\text{-H})]_2$	13 %
3	23	2 d	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$	37 %
			$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})(\mu\text{-Br})]_2$	62 %
			$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})(\mu\text{-H})]_2$	1 %
3	23	2 d	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$	53 %
			$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})(\mu\text{-Br})]_2$	47 %
3	30	2 h	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$	10 %
			$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})(\mu\text{-Br})]_2$	89 %
			$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})(\mu\text{-H})]_2$	1 %
3	30	3 h	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$	20 %
			$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})(\mu\text{-Br})]_2$	79 %
			$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})(\mu\text{-H})]_2$	1 %
3	30	5 h	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$	20 %
			$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})(\mu\text{-Br})]_2$	79 %
			$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})(\mu\text{-H})]_2$	1 %

Für die gezielte Synthese von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4a**) war die Umsetzung mit einem Äquivalent NaH interessant. Dabei konnte beobachtet werden, dass sich die Reaktionslösung innerhalb von vier Stunden von dunkelrot nach dunkelbraun verfärbt. Der Komplex $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4a**) liegt mit $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) als Produktgemisch vor. Es handelt sich dabei um einen hellrot-orangefarbenen Feststoff. Nach einer Reaktionszeit von einem Tag wird im ^1H -NMR-Spektrum eine Mischung aus $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4a**) und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) detektiert. Die Reaktion wurde nicht wiederholt aber bei einer längeren Reaktionszeit wäre es möglich, dass nur noch $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) detektiert wird.

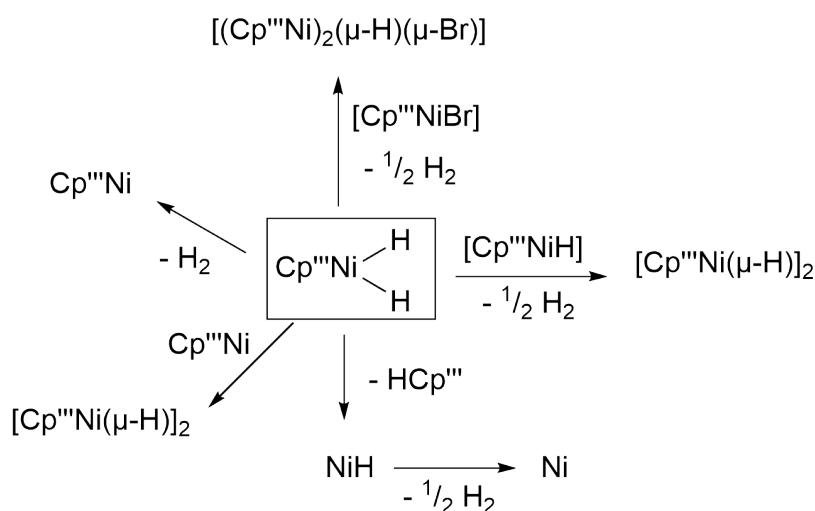
Unklar bleibt, ob die Hydride vom Natriumhydrid oder aus dem Lösungsmittel kommen. Da im ^1H -NMR-Spektrum kein Signal für die verbrückenden Hydride zu beobachten sind, ergab eine Reaktion in deuterierten THF keinen Hinweis auf die Herkunft der Hydride. Auch ein IR-Spektrum lieferte keinen eindeutigen Hinweis. Eine mögliche Hypothese, wonach die Hydride aus dem Lösungsmittel kommen, ist in Schema 3.14 abgebildet.

Für $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Cr}(\mu\text{-Br})]_2$ in Pentan wird eine andere Farbe beobachtet als für den in THF gelösten Chromkomplex. Dies deutet auf ein einkerniges THF-Addukt hin. Für den Bromido-verbrückten Nickelkomplex kann kein Farbunterschied in verschiedenen Lösungsmitteln wahrgenommen werden. Trotzdem wäre es möglich, dass sich in THF ein $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}]$ -THF-Addukt bildet. Durch Reaktion von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) mit NaH kann ein $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}]$ -Fragment entstehen und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}]$. Durch eine oxidative Addition einer C-H-Bindung eines THF-Moleküls mit nachfolgender β -H-Eliminierung könnte das Dihydrid $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiH}_2]$ entstehen.



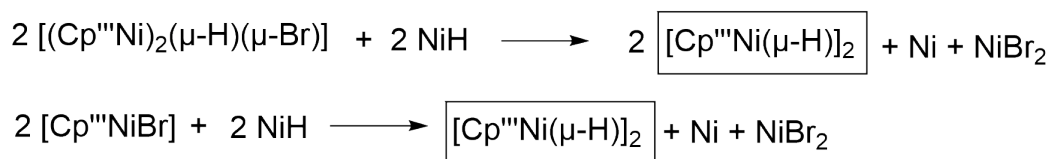
Schema 3.14.: Hypothese zur Entstehung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiH}_2]$ durch Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit einem Äquivalent NaH in THF.

Schema 3.15 zeigt wie das gebildete Dihydrid weiter reagieren kann. Mit $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{NiBr}]$ kann $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4a**) synthetisiert werden oder mit $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{NiH}]$ das Hydrid dimer $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**). Weiterhin könnte HCp^{III} von $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{NiH}_2]$ abgespalten werden um NiH zu erhalten. Unter Abspaltung von Wasserstoff könnte $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}]$ entstehen, welches wiederum mit dem Dihydrid zu $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) reagieren könnte



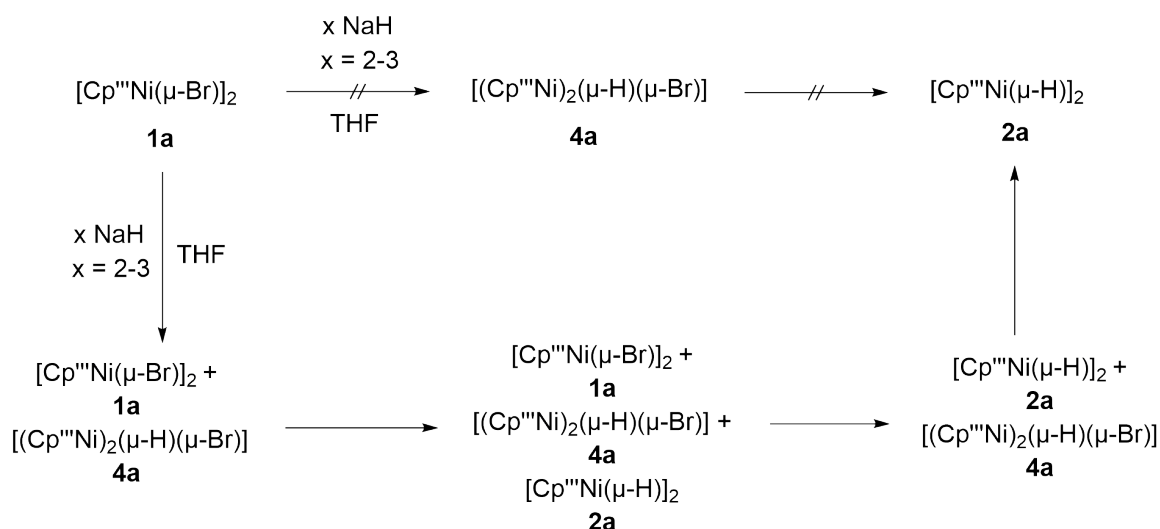
Schema 3.15.: Hypothese zu Folgereaktionen von $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{NiH}_2]$.

Weitere Möglichkeiten zur Bildung von $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) bestehen in der Reaktion des Hydrido-Bromido-verbrückten Komplexes oder $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{NiBr}]$ mit NiH (Schema 3.16).



Schema 3.16.: Hypothesen zur weiteren Bildung von $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**).

Für die Umsetzung mit 2-3 Äquivalenten NaH wurde eine Reihe von NMR-Proben untersucht, die zeigen, dass $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4a**) nie als alleinige Zwischenstufe zu finden ist, sondern immer mit $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**), $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) oder beiden Komplexen zusammen. Nach einer Reaktionszeit von mehreren Tagen wird immer $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) detektiert (Schema 3.17).



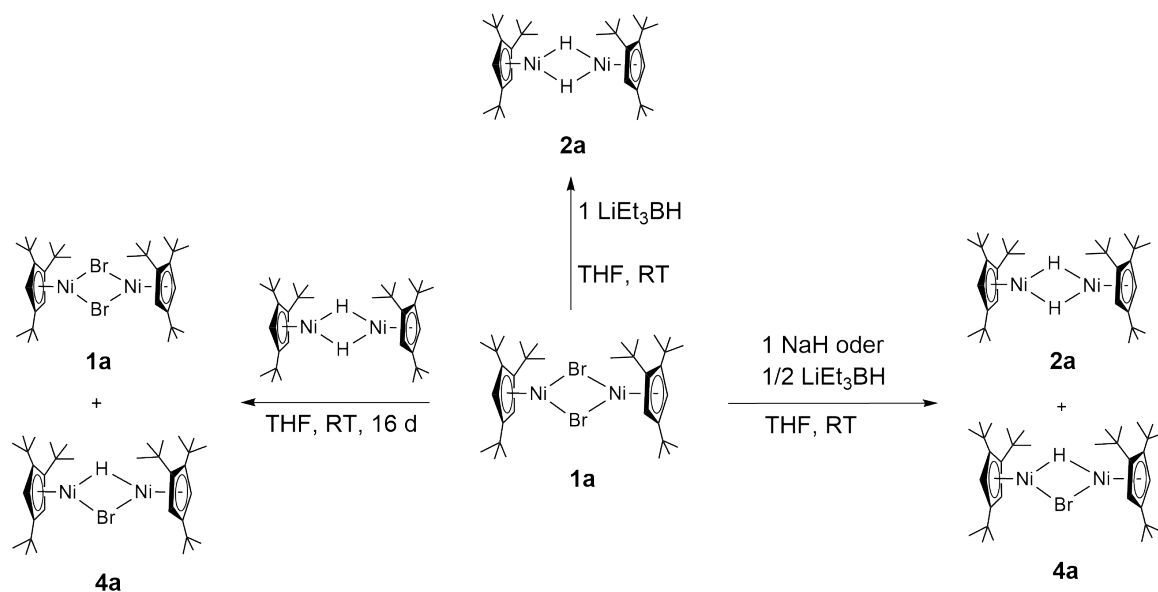
Schema 3.17.: Hypothese zur Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit 2-3 Äquivalenten NaH in THF.

Bernal konnte für die Umsetzung eines Chlorido-verbrückten Rutheniumkomplexes mit Natriumhydrid zeigen, dass der Chlorido-Hydrido-verbrückte Komplex als Zwischenstufe vor dem Hydrido-verbrückten Komplex entsteht. Die Reaktion wurde mit einem Überschuss Natriumhydrid durchgeführt, wobei nach vier Stunden bei Raumtemperatur der Chlorido-Hydrido-verbrückte Komplex erhalten werden konnte und nach 18 Stunden der Hydrido-verbrückte Komplex.^[62]

Übersicht aller Syntheserversuche

Schema 3.18 zeigt nochmal eine Übersicht der Syntheserversuche zum Erhalt von $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (4a). Die Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (1a) mit $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (2a) in gleichen Teilen führt nach einer Reaktionszeit von 16 Tagen zu einem Produktgemisch aus $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (4a) und $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (1a), wobei es sich bei 1a um das Hauptprodukt handelt.

Die Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (1a) mit einem Äquivalent NaH oder einem halben Äquivalent LiEt_3BH ergibt ein Produktgemisch aus $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (4a) und $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (2a). Nach der Umsetzung mit einem Äquivalent LiEt_3BH kann zwar nur $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (2a) detektiert werden, die Ausbeute von 2a ist in diesem Fall aber sehr gering und eignet sich nicht für die Synthese des Hydrididmers.



Schema 3.18.: Syntheseveruche für
 $[(\text{Bis}(1,2,4\text{-tri-tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{nickel}(\text{II}))(\mu\text{-bromido})(\mu\text{-hydrido})]$ (**4a**).

3.6.2. Syntheseversuch von $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4b**)

Zur Vervollständigung des Kapitels sollte ebenfalls $[(\text{Bis}(\text{tetraisopropyl-cyclopentadienyl})\text{-nickel}(\text{II}))(\mu\text{-bromido})(\mu\text{-hydrido})]$ (**4b**) synthetisiert werden und mit den ^1H -NMR-Daten von *Schädlich*^[39] verglichen werden.

Im Gegensatz zur Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) mit $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**), in der $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) vollständig verbraucht wird, ist bei der Umsetzung mit den entsprechenden ^4Cp -Derivaten das Hydrid-Dimer **2b** sehr präsent und die Signale von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1b**) lassen sich kaum noch detektieren.

Abbildung 3.25 zeigt NMR-Spektren nach 2, 8 und 16 Tagen im Bereich von +40 bis +5 ppm. Die in Tab. 3.25 angegebenen Signale im negativen Bereich konnten auch detektiert werden.

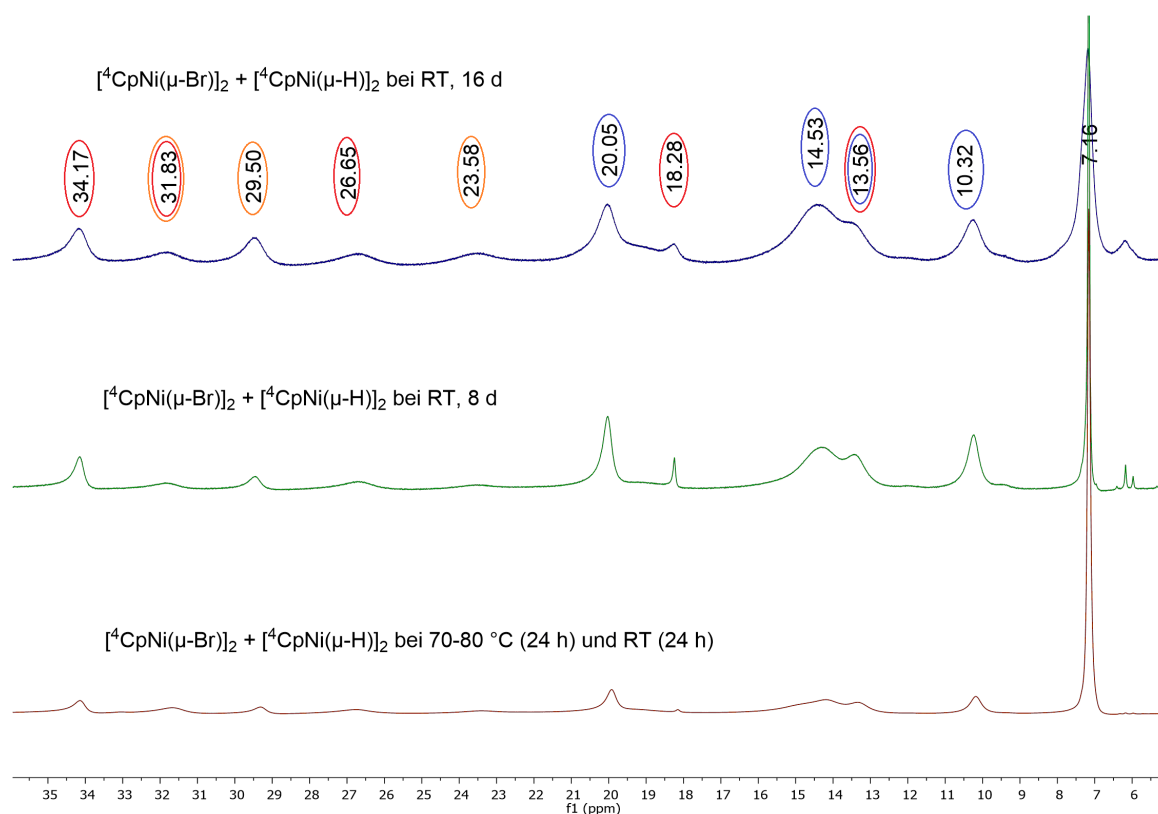


Abb. 3.25.: 1H -NMR-Spektren zum Syntheseversuch von $[(^4CpNi)_2(\mu-Br)(\mu-H)]$ (**4b**). Die Signale von $[^4CpNi(\mu-Br)]_2$ (**1b**) in rot, $[^4CpNi(\mu-H)]_2$ (**2b**) in blau und $[(^4CpNi)_2(\mu-Br)(\mu-H)]$ (**4b**) in orange eingekreist.

In Abbildung 3.25 können alle Signale für $[^4CpNi(\mu-Br)]_2$ (**1b**) und $[^4CpNi(\mu-H)]_2$ (**2b**) detektiert werden. Durch das Ausschlussverfahren werden die restlichen Signale $[(^4CpNi)_2(\mu-Br)(\mu-H)]$ (**4b**) zugeordnet. *Schädlich* ordnete dem Signal bei 14.5 ppm $[(^4CpNi)_2(\mu-Br)(\mu-H)]$ (**4b**) zu, jedoch wird dieses Signal auch für $[^4CpNi(\mu-H)]_2$ (**2b**) detektiert, weshalb eine eindeutige Zuordnung nicht erfolgen kann.

Tab. 3.25.: ^1H -NMR-Daten zum Syntheseversuch von $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4b**).

$[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ (1b)	$[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ (2b)
33.60 ppm	19.92 ppm
31.64 ppm	14.10 ppm
26.15 ppm	13.32 ppm
18.22 ppm	10.17 ppm
13.75 ppm	-154.61 ppm
-292.80 ppm	
$[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (4b)	$[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]^{[39]}$
31.83 ppm	31.5 ppm
29.50 ppm	29.6 ppm
23.58 ppm	23.2 ppm
-	14.5 ppm
-33.79 ppm	-34.3 ppm
-262.33 ppm	-261.0 ppm

Die NMR-Daten wurden nochmal mit $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (**3b**) verglichen, da die NMR-Signale von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4a**) und $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (**3a**) identisch sind. Das Signal bei 19.38 ppm kann weder in dieser Arbeit noch von *Schädlich* für $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4b**) beobachtet werden. Das detektierte Signal bei 34.17 ppm könnte zu $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4b**) gehören. Die NMR-Daten von **3b** und **4b** zeigen eine große Übereinstimmung.

Tab. 3.26.: Vergleich der NMR-Daten von $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4b**), $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]^{[39]}$ und $[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (**3b**).

$[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (4b)	$[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]^{[39]}$	$[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (3b)
-	-	34.13 ppm
31.67 ppm	31.5 ppm	-
29.29 ppm	29.6 ppm	29.28 ppm
23.49 ppm	23.2 ppm	23.36 ppm
-	-	19.38 ppm
-	14.5 ppm	14.53 ppm
-33.79 ppm	-34.3 ppm	-33.59 ppm
-262.33 ppm	-261.0 ppm	-261.43 ppm

Eine vollständige Auflistung der Verschiebungen und Halbwertsbreiten findet sich in Tabelle 3.28, S. 67 und 68.

3.7. Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit Kalium in Cyclohexan

Die Reduktion von $[(\text{Priso})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ ($\text{Priso}^- = [\{(\text{Dip})\text{N}\}_2\text{CNR}_2]$, $\text{Dip} = \text{C}_6\text{H}_3i\text{Pr}_{2-2,6}$, $\text{R} = i\text{Pr}$) in Cyclohexan lieferte eine Mischung aus diamagnetischen $[\{\text{Ni}(\mu\text{-}\kappa^1\text{-N}, \eta^2\text{-Dip-Priso})\}_2]$ ($\text{Dip} = \text{C}_6\text{H}_3i\text{Pr}_{2-2,6}$) und paramagnetischen $[\{\text{Ni}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-N}, \text{N}'\text{-Priso})\}_2]$. Die Ni-Ni Bindung beträgt 2.63 Å für den diamagnetischen und 2.29 Å für den paramagnetischen Komplex.^[67]

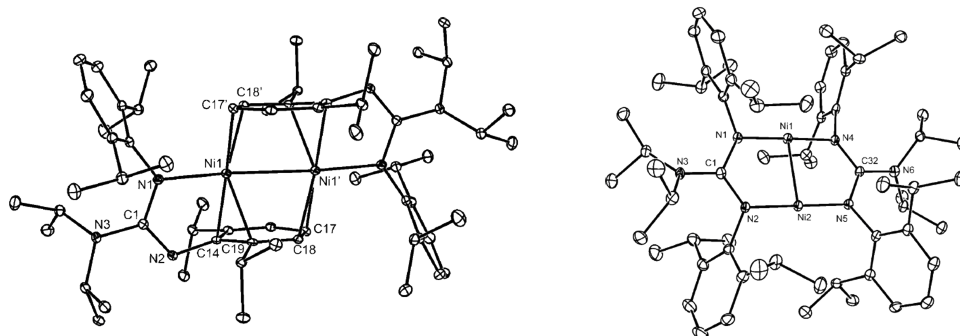
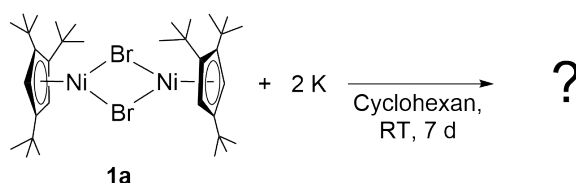


Abb. 3.26.: $[\text{Ni}(\mu\text{-}\kappa^1\text{-N}, \eta^2\text{-Dip-Priso})_2]$ (links) und $[\text{Ni}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-N}, \text{N}'\text{-Priso})_2]$ (rechts).^[67]

Für die Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) mit Kalium wurden 200 mg (0.27 mmol) Bis $[(\mu\text{-bromido})(1,2,4\text{-tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)}]$ (**1a**) und 21 mg (0.54 mmol) Kalium eingewogen. Ein blanker Kaliumquader wurde aus einem Stück Kalium zugeschnitten und zusammen mit Glassplittern in ein Reaktionsgefäß gegeben. Dazu kamen 10 mL Cyclohexan als Lösungsmittel.



Schema 3.19.: Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) mit Kalium in Cyclohexan.

Die anfangs dunkelrote Lösung wurde nach 24 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur das erste Mal mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei zeigte sich noch keine Farbveränderung. Für das ^1H -NMR wurde genau 1 mL Lösung entnommen, unter Schutzgasatmosphäre in ein ausgeheiztes Schlenkrohr überführt und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Anschließend wurde der Rückstand in C_6D_6 gelöst und in ein NMR Röhrchen mit Teflon-Schraubverschluss übergeführt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte neben den Signalen des Eduktes, Signale bei 16, 22 und -253 ppm, die $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ (**4a**) zugeordnet werden können (Abbildung 3.27). Dabei sind die Integralverhältnisse bei 16 und 22 ppm im 1:2 Verhältnis. Das Verhältnis der Signale vom Edukt $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) und $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4a**) beträgt 1:0.1.

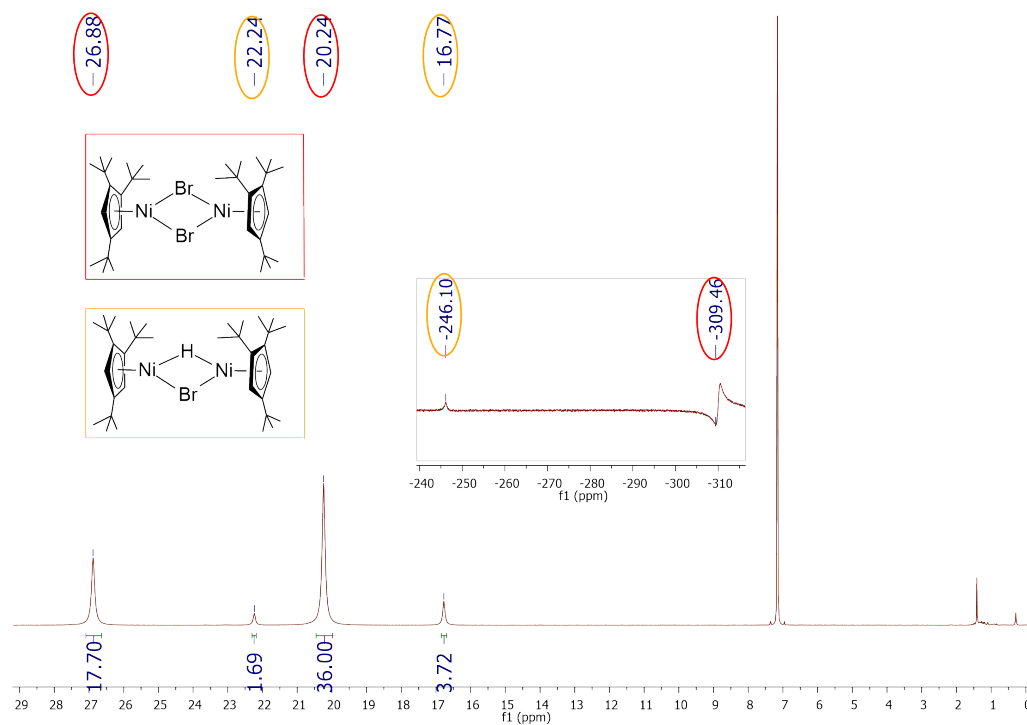


Abb. 3.27.: 1H -NMR-Spektrum von nach 24 h Reaktionszeit (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Nach einer Reaktionszeit von 48 h wurde die immer noch dunkelrote Lösung untersucht und eine weitere 1H -NMR-Probe gemessen. Das 1H -NMR-Spektrum zeigt nun Signale, die vier paramagnetischen Komplexen und einem diamagnetischen Komplex zugeordnet werden können (Abbildung 3.28).

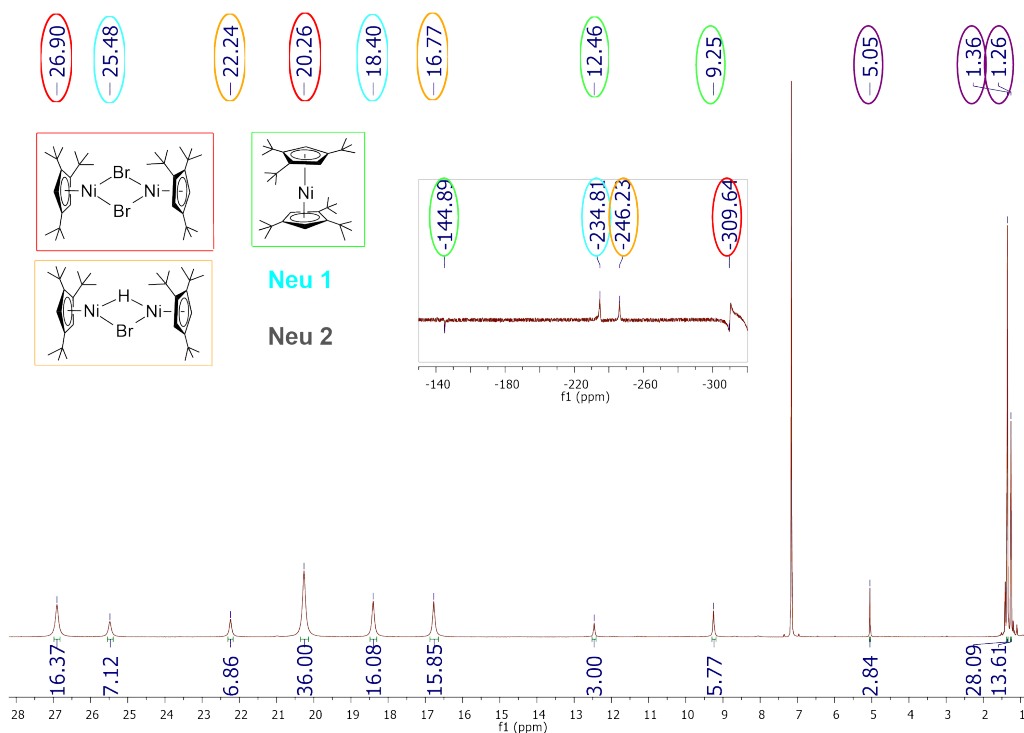


Abb. 3.28.: ^1H -NMR-Spektrum von nach 48 h Reaktionszeit (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Nach einer Reaktionszeit von fünf Tagen wurde die vorletzte Probe aus dem dunkelbraunen Reaktionsgemisch entnommen. Die Hauptprodukte sind $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) und $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})]$ (**4a**). Das Bromid-Dimer **1a** und das Nickelocen $[\text{Cp}^{\text{III}}_2\text{Ni}]$ (**5a**) können noch detektiert werden, allerdings ist die Signalintensität sehr gering. Nach fünf Tagen hat sich HCp^{III} gebildet. Dieses wird bei Raumtemperatur immer im Zusammenhang mit $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) gefunden.

Nach sieben Tagen wurde das verbliebene Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Durch Zentrifugation konnte ein farbloser Rückstand von einer dunkelbraunen Lösung abgetrennt werden, die eingeengt wurde und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ noch 10 mg eines grün-braunen Feststoffes ergab. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte, dass es sich dabei um $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) handelte (Abbildung 3.29).

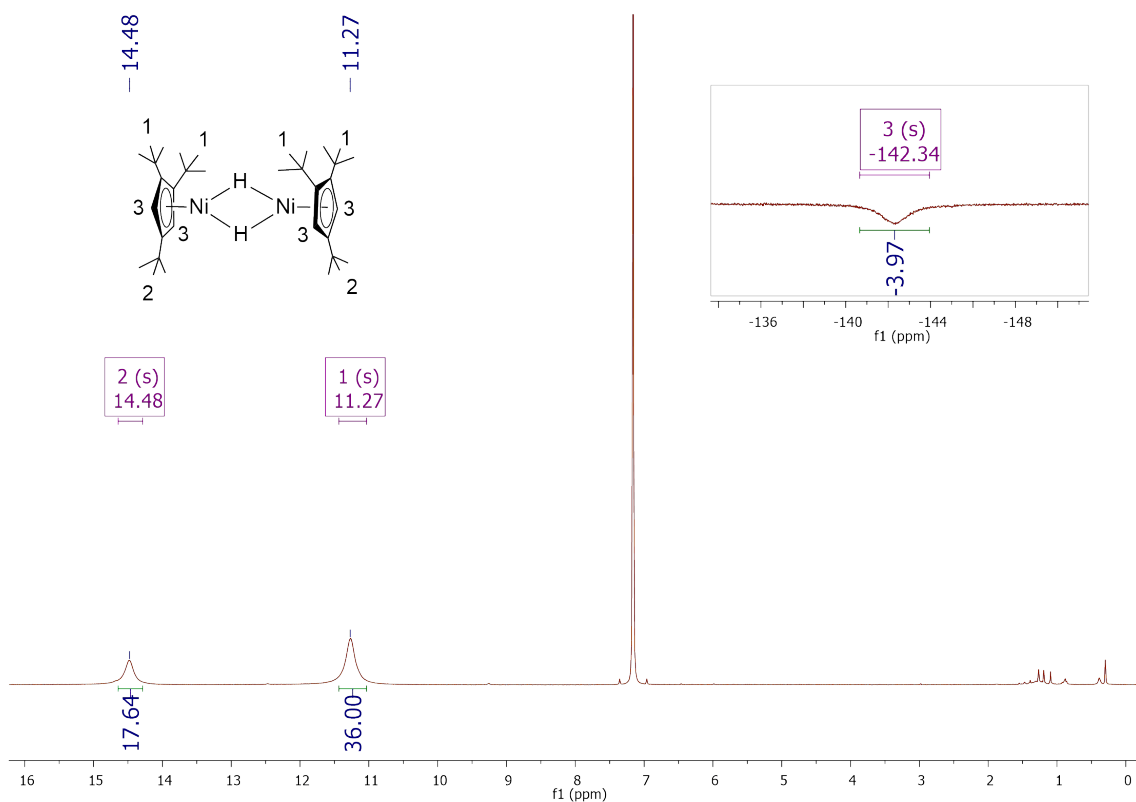
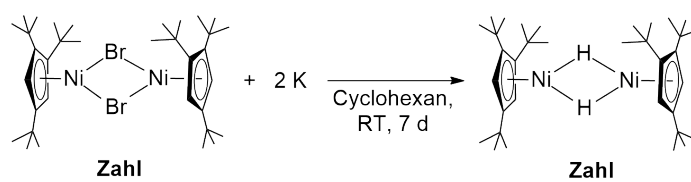


Abb. 3.29.: 1H -NMR-Spektrum von nach 7 d Reaktionszeit (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Die Reduktion von **1a** mit Kalium in Cyclohexan kann durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Schema 3.20.: Synthese von $[Cp'''Ni(\mu-H)]_2$ (**2a**).

3.8. Zusammenfassung

- Die Hydrido-verbrückten Komplexe **2a** und **2b** konnten als kristalline Feststoffe mit einer Ausbeute von ca. 30 % erhalten werden.
- Die Signale im ^1H -NMR-Spektrum bei 16, 22 und -246 ppm, die bisher dem Dinickelocen $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}]_2$ zugeordnet wurden, konnten nun nach der Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) mit Kaliumgraphit ($\text{KC}_{10.3}$) beobachtet werden. Das Kaliumgraphit langerte schon über einen längeren Zeitraum in der Glovebox und wurde für einen Testansatz verwendet. Der erhaltene orangefarbene Feststoff konnte in der Kälte kristallisiert werden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigte einen dimeren $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}$ -Komplex, der einen verbrückenden Bromidoliganden enthält. Für den anderen verbrückenden Liganden konnte anhand der Elektronendichte nur die Vermutung aufgestellt werden, dass der Ligand ein O, N oder C-Atom beinhaltet. Da keine genauere Angaben getroffen werden konnten, sollte die nächstliegende Verbindung $[(\text{Bis}(1,2,4\text{-tri-tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)})(\mu\text{-bromido})(\mu\text{-hydroxido})]$ gezielt synthetisiert werden.
- Das Produkt der gezielten Synthese von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (**4a**) zeigte im ^1H -NMR-Spektrum Signale bei 16, 22 und -246 ppm und Analysedaten, die den berechneten Werten für **4a** entsprachen.
- Für $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**3a**) wurden mehrere Syntheseveruche unternommen. Der Komplex konnte nur als Produktgemisch erhalten werden, zeigt aber im ^1H -NMR-Spektrum dieselben Signale wie $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (**4a**).
- Wie können $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**3a**) und $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (**4a**) unterschieden werden?
 $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (**4a**) kann als reines Produkt erhalten werden. Die Werte der Elementaranalyse stimmen mit den berechneten Werten überein und die Verbindung wurde röntgenkristallographisch untersucht.
Für die Syntheseveruche von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**3a**) wurde ein Äquivalent NaH oder LiEt_3BH verwendet. Die Umsetzung mit zwei Äquivalenten zeigte bereits, dass die Reagenzien nicht mit Hydroxiden verunreinigt sind, da für das Produkt $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) im ^1H -NMR-Spektrum im negativen Bereich nur ein Signal bei -144 ppm detektiert wird und kein weiteres Signal bei -154 ppm für $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-OH})]_2$ (**6a**).

- Das ^1H -NMR-Spektrum des vermeintlichen Dinickelocens $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}]_2$ aus der Dissertation von *Schädlich*^[39] (Abbildung 3.30) kann nun vollständig aufgeklärt werden: Durch Verunreinigungen des Na_3Sb_7 mit NaOH können Signale bei 11 und 14 ppm von $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) und $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-OH})]_2$ (**6a**) detektiert werden, die *Schädlich*^[39] zuvor als Signalverdopplung für **2a** beschrieb. Dabei kann, wie bereits erwähnt, das Signal bei -144 ppm für die Ringprotonen von **2a** detektiert werden und das Signal bei -154 ppm für die Ringprotonen von **6a**. Die Signale bei 16 und 22 ppm können $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**3a**) zugeordnet werden, aber auch $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (**4a**). Da das ^1H -NMR-Spektrum von +150 bis -200 ppm abgebildet wurde, ist das Signal der Ringprotonen, das bei -246 ppm zu erwarten wäre nicht sichtbar. Das Signal bei 74 ppm für $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) konnte in dieser Arbeit nicht bestätigt werden.

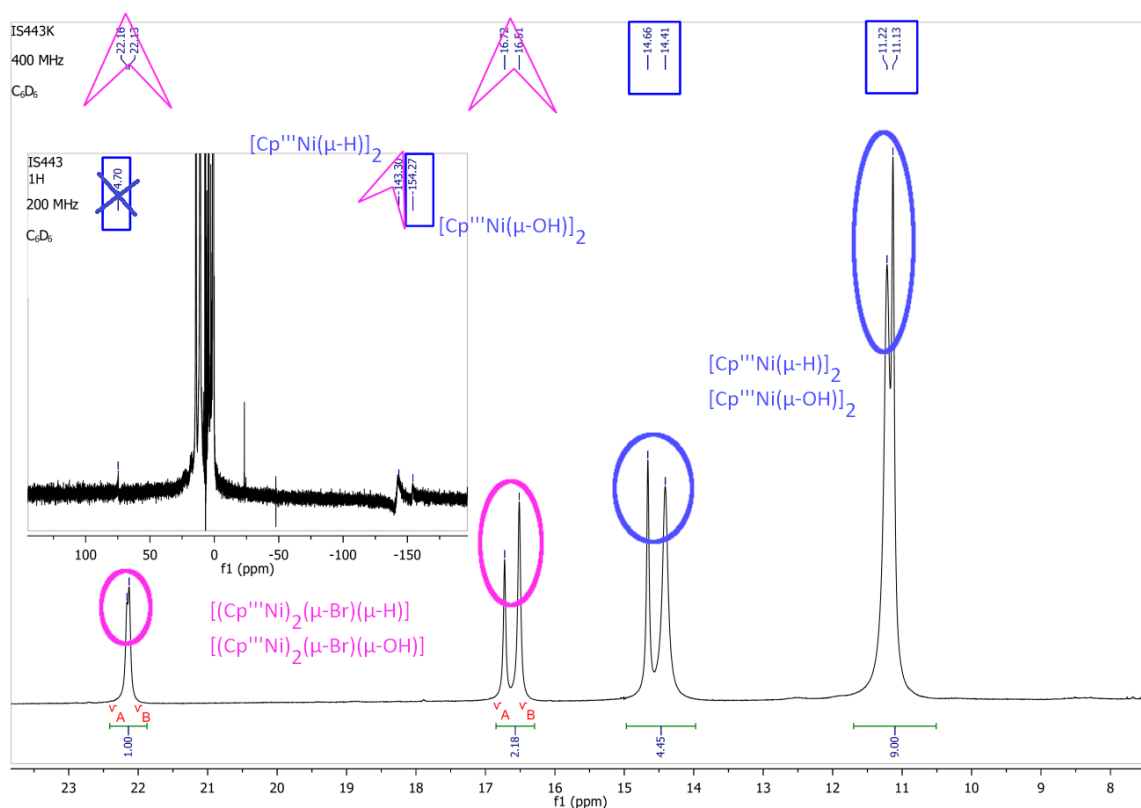


Abb. 3.30.: Aufklärung des ^1H -NMR-Spektrums des vermeintlichen Dinickelocens $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}]_2$ aus der Dissertation von *Schädlich*^[39].

- *Schädlich* beschrieb die für die Kristallstruktur verwendeten Kristalle des Dinickelocens als dunkelgrün.^[39] Diese Farbe kann für $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) beobachtet werden, wenn das Produkt als reiner, kristalliner Feststoff vorliegt. Aufgrund dieser Beobachtung wäre es möglich, dass es sich bei der Kristallstruktur um eine weitere Modifikation des Hydriddimers **2a** handelt.
- Die Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) mit verschiedenen Äquivalenten Natriumhydrid zeigt, dass $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**3a**) nicht als Zwischenstufe vor $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) entsteht. Zunächst kann $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) mit $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**3a**) detektiert werden, anschließend kann **1a**, **3a** und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) detektiert werden, dann **3a** und **2a** und nach mehreren Tagen nur noch **2a**. Dies lässt vermuten, dass $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**3a**), als reine Ausgangsverbindung, mit NaH zu **2a** und nicht zu $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}]_2$ führen würde.

3.9. Übersicht über ^1H -NMR-Signale der Nickelkomplexe **1a-6a** und **1b-6b****Tab. 3.27.:** Zuordnungen der ^1H -NMR-Signale der $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Nickelkomplexe **1a-6a**.

Verbindung	Verschiebung δ [ppm]	Integral	HWB $\Delta v_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ 1a	26.85	18H	43	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
	20.21	36H	46	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
	-309.73	4H	382	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-Ring-H}$
$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ 2a	14.47	18H	56	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
	11.26	36H	58	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
	-141.96	4H	495	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-Ring-H}$
$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ 3a	22.22	18H	25	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
	16.76	36H	25	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
	-9.19	1H	156	br, $\mu\text{-OH}$
	-245.94	2H	249	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-Ring-H}$
$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ 4a	22.29	18H	31	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
	16.81	36H	30	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
	-9.30	1H	197	br, $\mu\text{-H}$
	-247.11	4H	240	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-Ring-H}$
$[\text{Cp}^{\text{'''}}_2\text{Ni}]$ 5a	12.47 ^[42]	18H	140	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
	10.0 ^[42]	36H	200	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
	-145	4H	keine Angabe	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-Ring-H}$
$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-OH})]_2$ ^[38] 6a	14.66	18H	21	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
	11.13	36H	23	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
	-153.62	4H	5	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-Ring-H}$

Tab. 3.28.: Zuordnungen der ^1H -NMR-Signale der ^4Cp -Nickelkomplexe **1b-6b**.

Verbindung	Verschiebung δ [ppm]	Halbwertsbreite $\Delta v_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
$[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ 1b	33.60	95	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
	26.15	338	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
	18.22	526	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
	13.75	159	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
	-292.80	1824	br, $^4\text{Cp-Ring-H}$
$[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})]_2$ 2b	19.92	94	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
	14.10	338	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
	13.32	342	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
	10.17	114	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
	-154.61	603	br, $^4\text{Cp-Ring-H}$
$[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ 3b	34.13	123	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
	29.28	128	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
	23.36	482	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
	19.38	593	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
	14.53	394	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
	-33.59	177	br, 1H, $\mu\text{-OH}$
	-261.43	287	br, 2H, $^4\text{Cp-Ring-H}$
$[(\text{}^4\text{CpNi})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ 4b	31.83	358	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
	29.50	222	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
	23.58	379	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
	-33.79	266	br, 1H, $\mu\text{-H}$
	-262.33	420	br, 2H, $^4\text{Cp-Ring-H}$

Weitere Verbindungen auf der nächsten Seite.

Fortsetzung der Tabelle 3.28.

Verbindung	Verschiebung δ [ppm]	Halbwertsbreite $\Delta v_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
$[^4Cp_2Ni]^{[39]}$ 5b	31.3	414	br, $^4Cp-CH(CH_3)_2$
	28.7	238	br, $^4Cp-CH(CH_3)_2$
	27.4	199	br, $^4Cp-CH(CH_3)_2$
	10.4	237	br, $^4Cp-CH(CH_3)_2$
	-244.4	9356	br, $^4Cp-Ring-H$
$[^4CpNi(\mu-OH)]_2^{[39]}$ 6b	66.2	105	br, $\mu-OH$
	18.3	189	br, $^4Cp-CH(CH_3)_2$
	14.9	590	br, $^4Cp-CH(CH_3)_2$
	13.3	764	br, $^4Cp-CH(CH_3)_2$
	11.7	227	br, $^4Cp-CH(CH_3)_2$
	-171.7	343	br, $^4Cp-Ring-H$

4. Synthese und Reaktivitätsuntersuchung von Nickel-Tripeldeckerkomplexen

4.1. Synthese von [Bis{(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel}-($\mu,\eta^3:\eta^3$ -Aren)]-Komplexen

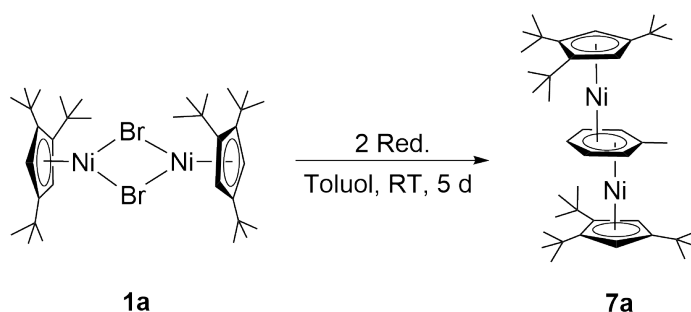
Bei dem ersten Nickel-Tripeldeckerkomplex mit einem verbrückenden Benzolliganden handelte es sich um $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ni}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]^{2+}$.^[28] Dabei reagierte das Nickelocen mit der Brönsted Säure $\text{H}_2\text{O-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Benzol. Der Benzolligand ist dabei $\eta^6:\eta^6$ gebunden und hat zum jeweiligen Nickelkation einen Abstand von 2.168 Å. Der $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni}$ -Abstand beträgt 1.744 Å. Neutrale Nickeltripeldeckerkomplexe konnten von *Schneider* synthetisiert werden. Dabei kamen polykondensierte Aromaten (PAHs) wie Anthracen, Pyren und Perylen zum Einsatz, die ausschließlich eine η^3 -Koordination eingingen. Dies konnte bislang nur für Komplexe der Seltenerdmetalle beobachtet werden.^[68] Weitere Beispiele für neutrale Nickel-Tripeldeckerkomplexe sind $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}\}_2(\mu\text{-}\eta^3:\eta^3\text{-Decacyclen})]$ ^[69] und $[\{(\eta^5\text{-Me}_4\text{EtC}_5)\text{Ni}\}_2(\mu\text{-}\eta^3:\eta^3\text{-Decacyclen})]$.^[70] In beiden Fällen wird eine $\eta^3:\eta^3$ -Koordination beobachtet. Für $[\{(\eta^5\text{-Me}_4\text{EtC}_5)\text{Ni}\}_2(\mu\text{-}\eta^3:\eta^3\text{-Decacyclen})]$ wird ein $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni}$ -Abstand von 1.73 Å gemessen.^[70]

Theoretische Berechnungen^[71] von sechs $\text{Cp}_2\text{Ni}_2(\mu\text{-C}_6\text{H}_6)$ Strukturen zeigten eine Energiedifferenz von 8 kcal/mol. Insgesamt wurden drei *trans*- (eine $\eta^3:\eta^3$ -Koordination, zwei $\eta^2:\eta^2$ -Koordinationen) und drei *cis*-Strukturen (zwei $\eta^3:\eta^3$ -Koordinationen, eine $\eta^2:\eta^2$ -Koordinations) berechnet. Die Geometrie von allen Strukturen wurde durch die DFT Methode mit dem DZP Basis Set optimiert. Als Funktional wurde BP86 verwendet. Dabei zeigt *cis*- $\text{Cp}_2\text{Ni}_2(\mu\text{-C}_6\text{H}_6)$ mit einer $\eta^3:\eta^3$ -Koordinations und einer 19-Elektronenkonfiguration ein globales Minimum. Der Nickel-Nickel Abstand beträgt 2.71 Å. Die niedrigste Energie für *trans*-Strukturen findet sich für *trans*- $\text{Cp}_2\text{Ni}_2(\mu\text{-C}_6\text{H}_6)$ mit einer $\eta^3:\eta^3$ -Koordinations. Dabei liegt die Energie nur 0.9 kcal/mol (BP86) über dem globalen Minimum. Jedes Nickelatom erhält hier eine 18-Elektronenkonfiguration. Für die nicht aneinander gebundenen Nickelatome wurde eine Distanz von 4.217 Å berechnet.

4.1.1. [Bis{(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)}($\mu,\eta^3:\eta^3$ -Toluol)] (**7a**)

Der erste Teil der Arbeit zeigte paramagnetische Komplexe, die durch Reduktion von Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**1a**) in nicht aromatischen Lösungsmitteln erhalten werden konnten.

Im zweiten Teil soll Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**1a**) in aromatischen Lösungsmitteln reduziert werden. Dabei werden Nickel-Tripeldeckerkomplexe erwartet.



Schema 4.1.: Synthese von [Bis{(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)}($\mu,\eta^3:\eta^3$ -Toluol)] (**7a**).

Tab. 4.1.: Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **7a**.

Reduktionsmittel	T [°C]	t [d]	Ausbeute
Na ₃ Sb ₇	RT	5	58 %
K	RT	5	21 %

Die Synthese von [Bis{(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)}($\mu,\eta^3:\eta^3$ -Toluol)] (**7a**) erfolgte ausgehend vom Bromid-Dimer **1a** mit Na₃Sb₇. Dabei verfärbte sich die Lösung unabhängig von der Wahl des Reduktionsmittels innerhalb von zwei Tagen von rot nach violett über kirschrot. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation bei -30 °C aus Pentan konnte der Komplex **7a** als kristalliner, violetter Feststoff erhalten werden. Wird die Reaktion mit Kalium, statt Na₃Sb₇ durchgeführt, ist die Ausbeute sehr gering. Die Elementaranalyse zeigt, dass Komplex **7a** in einer guten Reinheit erhalten wurde (Tabelle 4.2). Der Schmelzpunkt liegt zwischen 130 und 131 °C.

Tab. 4.2.: Elementaranalyse von $[(Cp'''Ni)_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) ($M = 676.35 \text{ g/mol}$).

$C_{41}H_{66}Ni_2$	C [%]	H [%]
Theoriewert	72.81	9.84
Messwert	72.47	9.76

Eine Lösung von $[\text{Bis}\{(1,2,4\text{-tri-}tert\text{-butyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)}\}(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) in C_6D_6 zeigt eine hohe Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit und verfärbt sich bei Luftkontakt von violett nach grün (Abbildung 4.1).

**Abb. 4.1.:** $[(Cp'''Ni)_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) in C_6D_6 unter Argonatmosphäre (links), $[(Cp'''Ni)_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) in C_6D_6 nach kurzen Luftkontakt (rechts).

Für den diamagnetischen Komplex **7a** können im 1H -NMR-Spektrum zwischen 0 und 10 ppm sieben Signale detektiert werden (Abbildung 4.2, Tabelle 4.3). Bei 1.24 und 1.37 ppm werden die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen in 4- und in 1,2-Position mit einem Integral von 18 bzw. 36 Protonen beobachtet. Beide Signale liegen als Singulett vor. Die Protonen am Fünfring können bei 5.01 ppm als Singulett detektiert werden. Die Protonen der Methylgruppe vom verbrückenden Toluol treten bei 2.17 ppm in Resonanz. Die *ortho*-Protonen des Arenliganden können bei 4.34 ppm als Dublett mit einer Kopplungskonstante $^3J_{HH}$ von 5.25 Hz detektiert werden. Das Triplett bei 4.52 ppm mit einer Kopplungskonstante $^3J_{HH}$ von 5.75 Hz kann den *meta*-Protonen zugeordnet werden und das Triplett bei 6.19 ppm mit einer Kopplungskonstante $^3J_{HH}$ von 5.73 Hz den Protonen in *para*-Stellung. Die Zuordnung der Signale für die jeweiligen Protonen ergibt sich aus der Integration und der Betrachtung der Multiplizität.

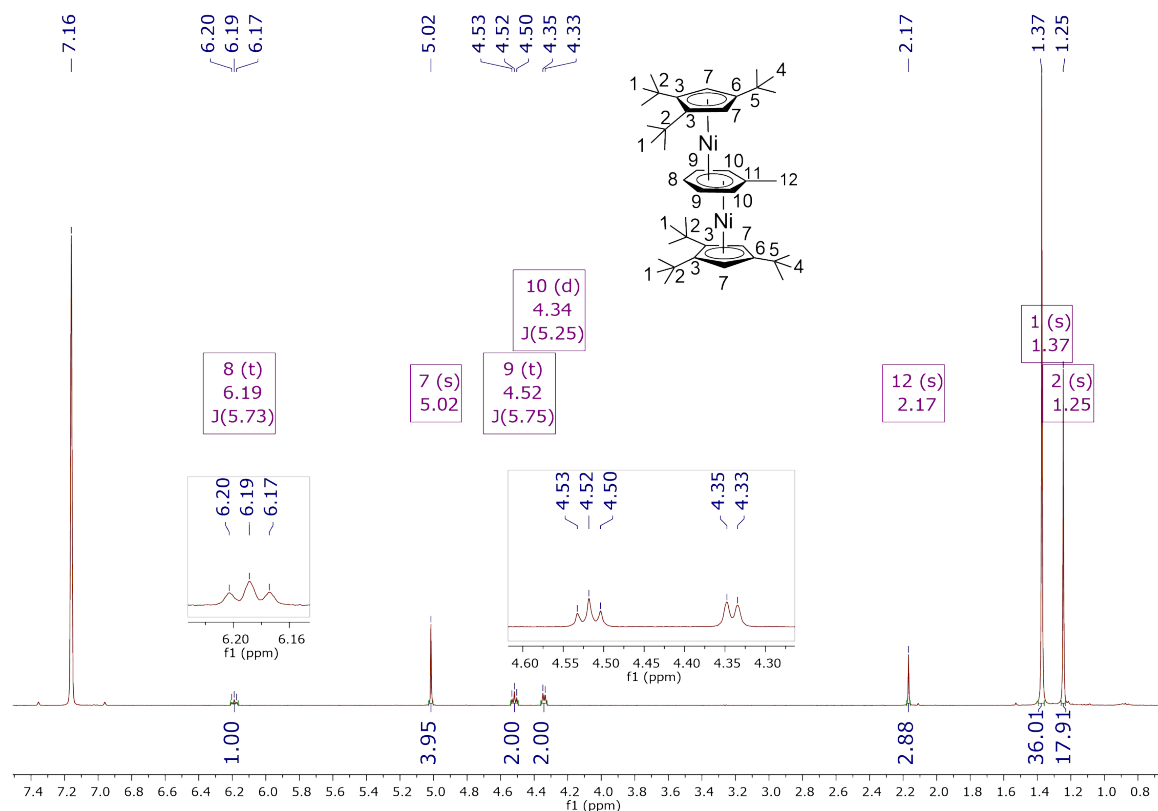


Abb. 4.2.: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 4.3.: ^1H -NMR-Daten von $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Multiplizität	Integral	Kopplungskonstante J [Hz]	Zuordnung
6.19	t	1H	$^3J_{HH} = 5.73$	H-8 , <i>p</i> -CH, Toluol
5.02	s	4H	-	H-7 , Cp''' , CH
4.52	t	2H	$^3J_{HH} = 5.75$	H-9 , <i>m</i> -CH, Toluol
4.34	d	2H	$^3J_{HH} = 5.25$	H-10 , <i>o</i> -CH, Toluol
2.17	s	3H	-	H-12 , CH_3 , Toluol
1.37	s	36H	-	H-1 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1.25	s	18H	-	H-4 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Unabhängig vom Reduktionsmittel wird im ^1H -NMR ein Nebenprodukt beobachtet mit Signalen bei 11, 14 und -153 ppm, die theoretisch dem Komplex $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-OH})]_2$ zugeordnet werden können, wenn Na_3Sb_7 Spuren von NaOH enthält. Die Signale treten oft noch nach dem Umkristallisieren mit einer sehr geringen Intensität auf. Das Integralverhältnis von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ zum Nebenprodukt beträgt 1:0.02. Wird Na_3Sb_7 frisch synthetisiert, ist die Intensität des Nebenproduktes so gering, dass das Signal im negativen Bereich nicht detektiert werden kann.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex **7a** können zwölf Signale detektiert werden (Abbildung 4.3, Tabelle 4.4). Bei einer Verschiebung von 113.66 und 113.61 ppm können die Kohlenstoffatome des Ringgerüsts, an denen sich die *tert*-Butyl-Substituenten befinden, beobachtet werden. Das Signal für die Kohlenstoffatome der CH-Gruppen des Fünfrings kann bei 87.73 ppm detektiert werden. Im Bereich von 30 bis 34 ppm befinden sich vier Signale für die Kohlenstoffatome der *tert*-Butyl-Gruppen. Das Kohlenstoffatom der Methylgruppe des Toluolliganden tritt bei 24.81 ppm in Resonanz. Das ipso-C-Atom des Sechsrings kann bei 95.44 ppm detektiert werden. Bei einer Verschiebung von 67.93 ppm können die Kohlenstoffatome in *ortho*-Stellung detektiert werden und bei 70.84 ppm die Kohlenstoffatome in *meta*-Stellung. Das Kohlenstoffatom in *para*-Stellung tritt bei 81.58 ppm in Resonanz.

Die Richtigkeit der Zuordnung von Resonanzsignalen konnte mit Hilfe von ^1H - ^{13}C -HMQC-NMR-Spektroskopie bestätigt werden.

Tab. 4.4.: ^{13}C -NMR-Daten von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) (150 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Zuordnung	Verschiebung δ [ppm]	Zuordnung
113.66	C-3 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$, $\text{C}(\text{}^t\text{Bu})$	67.93	C-10 , <i>m</i> -CH, Toluol
113.61	C-6 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$, $\text{C}(\text{}^t\text{Bu})$	34.25	C-1 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
95.44	C-11 , <i>i</i> -C, Toluol	32.41	C-2 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
87.73	C-7 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$, CH	31.81	C-4 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
81.58	C-8 , <i>p</i> -CH, Toluol	30.73	C-5 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
70.84	C-9 , <i>o</i> -CH, Toluol	24.81	C-12 , CH_3 , Toluol

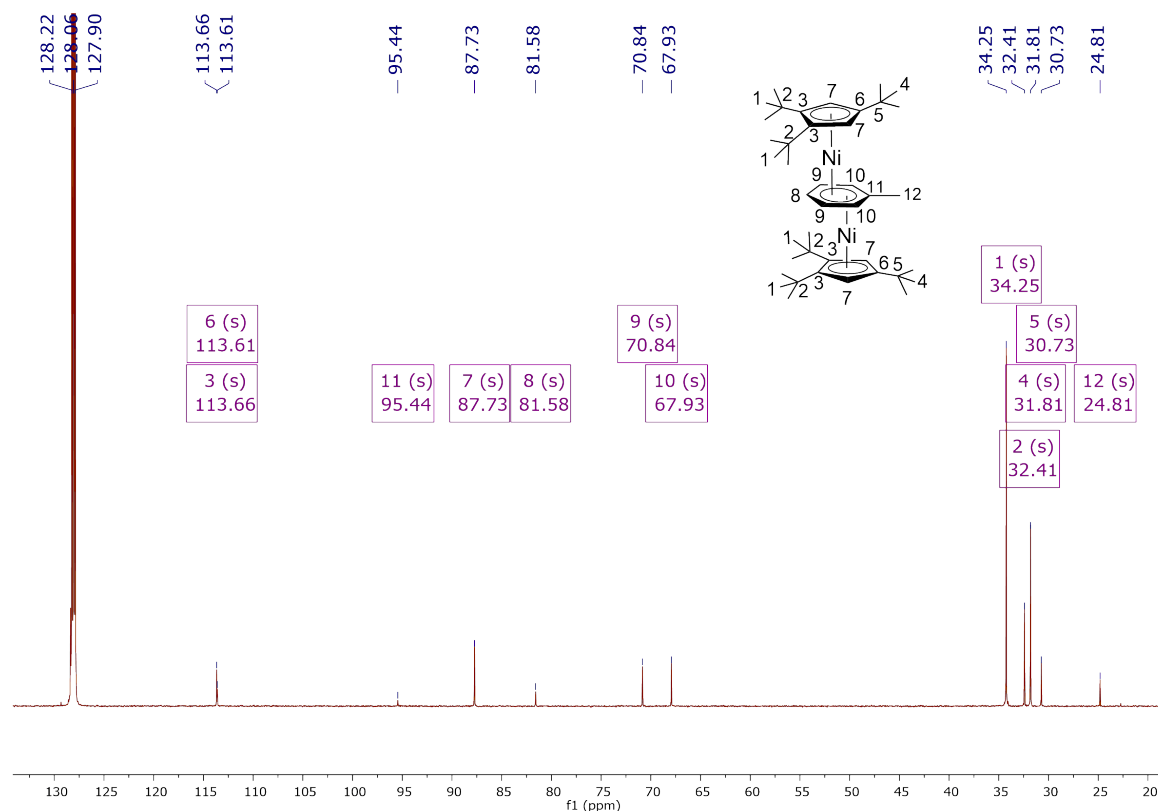


Abb. 4.3.: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(Cp'''Ni)_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) (150 MHz, 298 K, C_6D_6).

Im IR-Spektrum können neben den Schwingungsbanden, die bereits beim Edukt $[Cp'''Ni(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) auftreten, weitere Schwingungsbanden detektiert werden. Banden zwischen 1100 und 900 cm^{-1} können zum Beispiel C-C-Schwingungen zugeordnet werden.^[53] Die Schwingungsbande bei 669 cm^{-1} ist typisch für einen monosubstituierten Aromaten.^[53] Alle Wellenzahlen der Banden und deren Intensitäten sind im experimentellen Teil aufgelistet.

Durch Kristallisation aus Pentan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten violett-schwarze Einkristalle von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Dabei konnte die erwartete Struktur des Komplexes **7a** bestätigt werden. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle. Er enthält zwei $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}$ -Einheiten, die über einen $\eta^3:\eta^3$ -verbrückenden Toluolliganden miteinander verbunden sind, der in einer Sesselkonformation vorliegt (Abbildung 4.4). Die $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Liganden sind über eine η^5 -Koordination an das jeweilige Nickelkation gebunden und liegen gestaffelt vor (Abbildung 4.5). Die Metallzentren des Komplexes werden fast vollständig von den alkylierten Cyclopentadienylliganden und dem Toluolliganden abgeschirmt (Abbildung 4.6). In einem $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Liganden befindet sich eine Fehlordnung, die durch die Rotation der *tert*-Butyl-Gruppen zustande kommt.

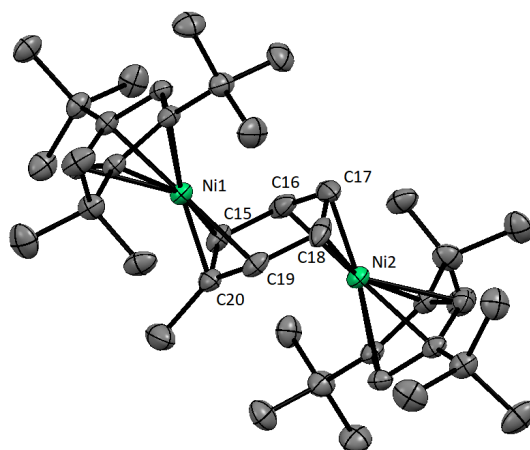


Abb. 4.4.: Festkörperstruktur von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und die Fehlordnung einer *tert*-Butyl-Gruppe sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni}$ -Abstand liegt zwischen 1.780 und 1.781 Å. Der Abstand zwischen den Nickelkationen beträgt 4.212 Å. Der Abstand vom Metallzentrum zu den gebundenen Kohlenstoffatomen liegt zwischen 1.91 und 2.09 bzw. 1.91 und 2.11 Å. Der $\text{Cp}_{1\text{plane}}\text{-Cp}_{2\text{plane}}$ -Winkel beträgt 2.03° . Über C15C16C18C19 wurde eine Ebene aufgestellt, die mit $\text{Cp}_{1\text{plane}}$ einen Winkel von 15.96° bildet und mit $\text{Cp}_{2\text{plane}}$ einen Winkel von 17.62° . Die Winkel von $\text{Cp}_{\text{cent}1}$ zu C19C20C15_{cent} und $\text{Cp}_{\text{cent}2}$ zu C16C17C18_{cent} über Ni1 bzw. Ni2 betragen 172.82 bzw. 172° . Die wichtigsten Abstände sind in Tabelle 4.5 aufgelistet.

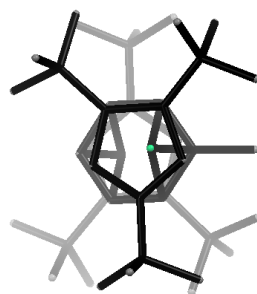


Abb. 4.5.: Festkörperstruktur von $[(\text{Cp}''' \text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) als capped-sticks-Modell mit Tiefenvorgabe. Die Wasserstoffatome und die Fehlordnung einer *tert*-Butyl-Gruppe sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

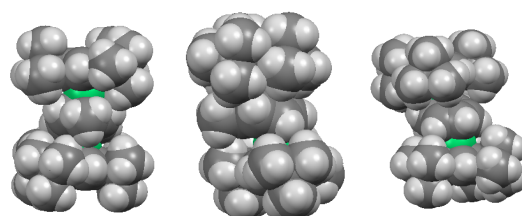


Abb. 4.6.: Festkörperstruktur von $[(\text{Cp}''' \text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) als Kalottenmodell. Die Fehlordnung einer *tert*-Butyl-Gruppe ist aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

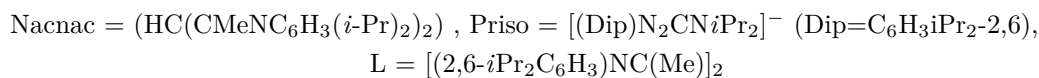
Tab. 4.5.: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[(\text{Cp}''' \text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**).

$[(\text{Cp}''' \text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (7a)			
Bindung	Abstand [Å]	Winkel	Größe [°]
$\text{Cp}_{cent1}\text{-Ni1}$	1.780	$\text{Cp1}_{plane}\text{-Cp2}_{plane}$	2.03
$\text{Cp}_{cent2}\text{-Ni2}$	1.781	$\text{Cp1}_{plane}\text{-C15C16C18C19}_{plane}$	15.96
$\text{Ni1} \cdots \text{Ni2}$	4.212	$\text{Cp2}_{plane}\text{-C15C16C18C19}_{plane}$	17.62
Ni1-C15	2.0847(15)	$\text{Cp}_{cent1}\text{-Ni1-C19C20C15}_{cent}$	172.82
Ni1-C20	1.9131(14)	$\text{Cp}_{cent2}\text{-Ni2-C16C17C18}_{cent}$	172.00
Ni1-C19	2.0910(15)		
Ni2-C16	2.1070(15)		
Ni2-C17	1.9072(15)		
Ni2-C18	2.0969(16)		

Eine Auswahl von Nickel(II)- $\mu,\eta^3:\eta^3$ -Toluol-Komplexen aus der Literatur zeigen sehr ähnliche Abstände vom Nickelkation zu den gebundenen Kohlenstoffatomen des Toluolliganden. Zur besseren Vorstellung sind die Komplexe in Abbildung 4.8 (S.79) abgebildet.

Tab. 4.6.: Ausgewählte Abstände literaturbekannter Nickel(II)- $\mu,\eta^3:\eta^3$ -Toluol-Komplexe.

[((Nacnac)Ni) ₂ - ($\mu,\eta^3:\eta^3$ -Toluol)] ^[16]		[Ni(Priso) ₂ - ($\mu,\eta^3:\eta^3$ -Toluol)] ^[67]		[(L ⁻)Ni- ($\mu,\eta^3:\eta^3$ -Toluol)Ni(L ⁻)] ^[72]	
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Ni-C(Toluol)	1.980(5)	Ni-C(Toluol)	1.937(2)	Ni1-C(Toluol)	1.925(2)
Ni-C(Toluol)	2.185(6)	Ni-C(Toluol)	2.089(2)	Ni1-C(Toluol)	2.093(2)
Ni-C(Toluol)	2.209(5)	Ni-C(Toluol)	2.105(2)	Ni1-C(Toluol)	2.096(2)
				Ni2-C(Toluol)	1.951(2)
				Ni2-C(Toluol)	2.069(2)
				Ni2-C(Toluol)	2.089(2)



Die Bindungsabstände der Kohlenstoffatome des verbrückenden Toluolliganden von Komplex **7a**, die an das Nickelkation η^3 gebunden sind, liegen zwischen 1.40 und 1.42 Å (Tabelle 4.7). Diese Größen entsprechen Bindungen, die sich im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung zwischen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen befinden.^[73] Die Bindungsabstände zwischen den Kohlenstoffatomen C15-C16 und C18-C19 betragen 1.46 bzw. 1.47 Å (Tabelle 4.7) und entsprechen Einfachbindungen zwischen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen.^[73] Aufgrund der Bindungsabstände kann von zwei Allylsystemen gesprochen werden.

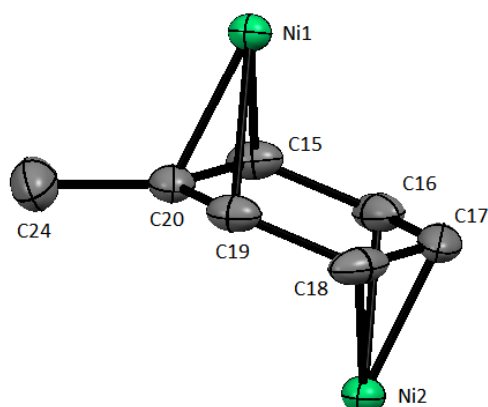


Abb. 4.7.: Atomenennung des verbrückenden Toluolliganden.
Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Tab. 4.7.: Abstände im Toluolliganden von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**).

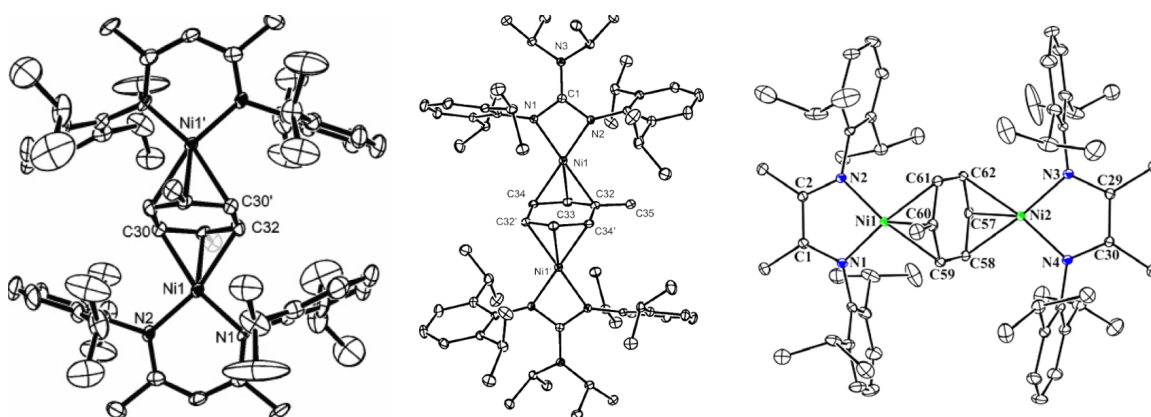
[($\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}$) ₂ ($\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Toluol}$)] (7a)		Literaturdaten ^[73]	
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
C15-C16	1.459(2)	C-C ($\text{sp}^3\text{-sp}^3$)	1.54
C16-C17	1.403(3)	C-C ($\text{sp}^2\text{-sp}^2$)	1.46
C17-C18	1.412(3)	C=C ($\text{sp}^2\text{-sp}^2$)	1.34
C18-C19	1.469(2)	C≡C(sp-sp)	1.20
C19-C20	1.418(2)		
C20-C15	1.414(2)		

Die beobachteten Abstände in Komplex **7a** sind vergleichbar mit den Bindungsabständen in $[(\text{Nacnac})\text{Ni}]_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Toluol})$ ^[16] ($\text{Nacnac} = (\text{HC}(\text{CMeNC}_6\text{H}_3(i\text{-Pr})_2)_2)$), $[\text{Ni}(\text{Priso})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Toluol})]$ ^[67] ($\text{Priso} = [(\text{Dip})\text{N}_2\text{CN}i\text{Pr}_2]^-$ ($\text{Dip} = \text{C}_6\text{H}_3i\text{Pr}_2\text{-2,6}$)) und $[(\text{L}^-)\text{Ni}(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Toluol})\text{Ni}(\text{L}^-)]$ ^[72] ($\text{L} = [(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{Me})_2]$) (Tabelle 4.8).

Tab. 4.8.: Ausgewählte Abstände literaturbekannter Nickel(II)- $\mu,\eta^3:\eta^3$ -Toluol-Komplexe.

[[$(\text{Nacnac})\text{Ni}$] ₂ - ($\mu,\eta^3:\eta^3$ -Toluol)] ^[16]		[Ni(Priso) ₂ - ($\mu,\eta^3:\eta^3$ -Toluol)] ^[67]		[(L ⁻)Ni- ($\mu,\eta^3:\eta^3$ -Toluol)Ni(L ⁻)] ^[72]	
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
C30-C31	1.425(9)	C32-C33	1.415(3)	C59-C60	1.417*
				C58-C57	1.417*
C31-C32	1.412(8)	C33-C34	1.420(3)	C60-C61	1.424*
				C57-C62	1.413*
C30-C32'	1.445(9)	C32-C34'	1.457(3)	C58-C59	1.452(4)
				C61-C62	1.448(4)

* = Ermittelt aus dem .cif-File der Verbindung

**Abb. 4.8.:** Kristallstrukturen von [[$(\text{Nacnac})\text{Ni}$]₂($\mu,\eta^3:\eta^3$ -Toluol)]^[16], [Ni(Priso)₂($\mu,\eta^3:\eta^3$ -Toluol)]^[67] und [(L⁻)Ni($\mu,\eta^3:\eta^3$ -Toluol)Ni(L⁻)]^[72].

Aufgrund des NMR-Spektrums, das für einen diamagnetischen Komplex spricht und der Abstände im verbrückenden Toluolliganden, kann von zwei Nickel(II)-Zentren und einem dianionischen Toluolliganden ausgegangen werden. Auch der Cp_{cent} -Ni-Abstand von 1.780 Å spricht für ein zweiwertiges Nickelkation. Die Reduktion eines Toluolliganden zum Dianion wurde bereits von *Lappert et al.* für den Komplex (18-Krone-6)K(η^6 -C₆H₅Me) beschrieben.^[74] *Bai et al.* beobachteten für [[$(\text{Nacnac})\text{Ni}$]₂($\mu,\eta^3:\eta^3$ -Toluol)], dass die Kristallstruktur und die NMR-Daten für einen Ni(II)-Komplex sprechen, jedoch in einer hochkonzentrierten Lösung (18 mg in 0.2 mL) ein breites und

schwaches EPR-Signal gefunden wurde, das für eine Ni(I)-Spezies in Lösung spricht.^[16] Auch das EPR-Spektrum von $[(L^{\cdot-})Ni(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})Ni(L^{\cdot-})]$ zeigt ein Signal, das andeutet, dass die ungepaarten Elektronen über den Liganden delokalisiert sind.^[72]

4.1.2. $[Bis\{(1,2,3,4\text{-tetraisopropyl-cyclopentadienyl})nickel(II)\}(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7b**)

Zur Herstellung von $Bis[(\mu\text{-chlorido})(1,2,3,4\text{-tetraisopropyl-cyclopentadienyl})nickel(II)]$ (**10b**) und $Bis[(\mu\text{-iodido})(1,2,3,4\text{-tetraisopropyl-cyclopentadienyl})nickel(II)]$ (**11b**) sollte analog zu $[(Cp^{\text{'''}}Ni)_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) $[Bis\{(1,2,3,4\text{-tetraisopropyl-cyclopentadienyl})nickel(II)\}(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7b**) synthetisiert werden.

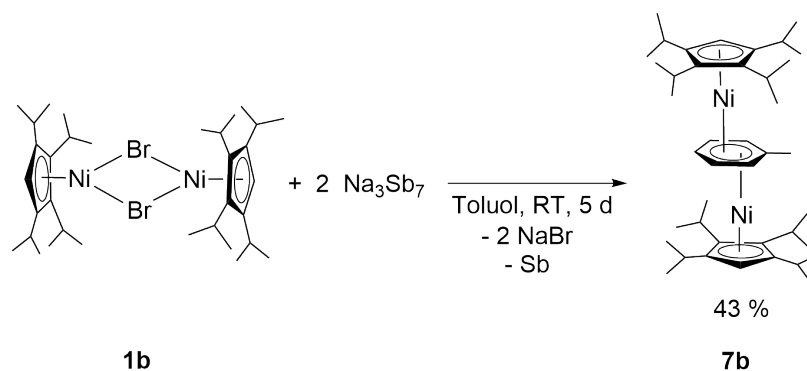


Abb. 4.9.: Synthese von $[Bis\{(1,2,3,4\text{-tetraisopropyl-cyclopentadienyl})nickel(II)\}(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7b**).

Als Reduktionsmittel kann sowohl Natriumheptaantimonid als auch Kalium eingesetzt werden, wobei Kalium bei gleichen Reaktionsbedingungen eine geringere Ausbeute ergibt. Nach einer Reaktionszeit von einem Tag kann eine Rotviolettffärbung beobachtet werden. Nach weiteren zwei Tagen wurde die violette Reaktionsmischung aufgearbeitet und der Komplex **7b** nach Kristallisation aus Pentan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ als violetter, kristalliner Feststoff erhalten. Die Ausbeuten betrugen 43 % mit Na_3Sb_7 bzw. 31 % mit Kalium als Reduktionsmittel.

Die Elementaranalyse zeigt für den Kohlenstoffwert eine Abweichung von 0.5 % und für den Wasserstoffwert 0.12 % (Abbildung 4.9). Der Schmelzpunkt von $[(^4\text{CpNi})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7b**) liegt bei $124\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tab. 4.9.: Elementaranalyse von $[(^4\text{CpNi})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7b**) ($M = 676.35$ g/mol).

$\text{C}_{41}\text{H}_{66}\text{Ni}_2$	C [%]	H [%]
Theoriewert	72.81	9.84
Messwert	72.31	9.96

Eine Lösung von Komplex **7b** in C_6D_6 verhält sich wie das $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Derivat **7a** und zeigt seine hohe Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit durch Verfärbung von violett nach grün bei Luftkontakt.

Das ^1H -NMR Spektrum von $[\text{Bis}\{(1,2,3,4\text{-tetraisopropyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)}\}(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7b**) zeigt, dass es sich um einen diamagnetischen Komplex handelt. Zwischen 0 und 10 ppm können zehn Signale detektiert werden. Die Protonen der Isopropylgruppen treten bei 1.23, 1.26, 1.27 und 1.29 ppm als Dubletts auf. Zwischen 1.29 und 1.26 ppm liegen drei Dubletts übereinander, weshalb keine genauere Zuordnung zur Position der Protonen getroffen werden kann. Die Methinprotonen treten bei 2.67 ppm als Septett in Resonanz. Die unsubstituierten Protonen am Cyclopentadienylring können dem Singulett bei 5.13 ppm zugeordnet werden. Für den Toluolliganden können die Protonen in *ortho*-, *meta*- und *para*-Position bei 4.16, 4.32 und 6.06 ppm detektiert werden. Die Protonen der Methylgruppe können dem Singulett bei 2.08 ppm zugeordnet werden.

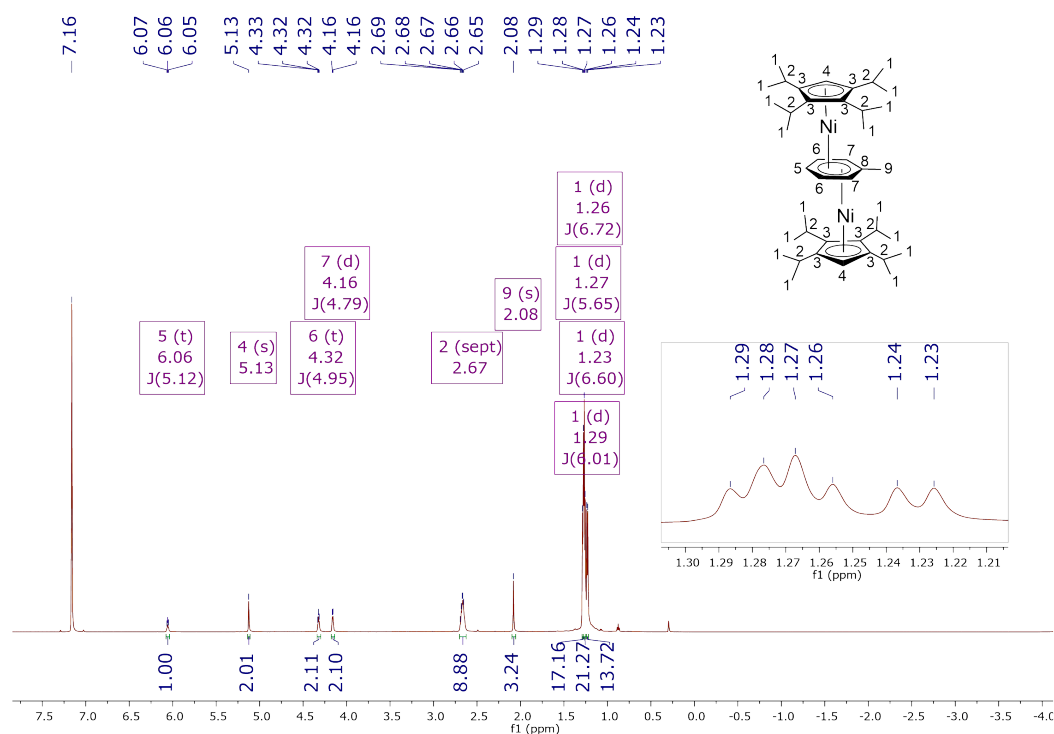


Abb. 4.10.: ^1H -NMR-Spektrum von $[(^4\text{CpNi})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7b**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 4.10.: ^1H -NMR-Daten von $[(^4\text{CpNi})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7b**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Multiplizität	Integral	Kopplungskonstante J [Hz]	Zuordnung
6.06	t	1H	$^3J_{HH} = 5.12$	H-5 , <i>p</i> -CH, Toluol
5.13	s	2H	-	H-4 , ^4Cp , CH
4.32	t	2H	$^3J_{HH} = 4.95$	H-6 , <i>o</i> -CH, Toluol
4.16	d	2H	$^3J_{HH} = 4.79$	H-7 , <i>m</i> -CH, Toluol
2.67	sept	8H	-	H-2 , ^4Cp , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
2.08	s	3H	-	H-9 , CH_3 , Toluol
1.29	d	12H	$^3J_{HH} = 6.01$	H-1 , ^4Cp , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
1.27	d	12H	$^3J_{HH} = 5.65$	H-1 , ^4Cp , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
1.26	d	12H	$^3J_{HH} = 6.72$	H-1 , ^4Cp , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
1.23	d	12H	$^3J_{HH} = 6.60$	H-1 , ^4Cp , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex **7b** können vierzehn Signale detektiert werden (Abbildung 4.11, Tabelle 4.11). Bei einer Verschiebung von 110.45 und 108.59 ppm können die mit Isopropylgruppen verbundenen Kohlenstoffatome des Ringgerüsts beobachtet werden. Das Signal für die Kohlenstoffatome der CH-Gruppe des Fünfrings kann bei 81.53 ppm detektiert werden. Zwischen 24 und 26 ppm befinden sich vier Signale für die Kohlenstoffatome der Isopropyl-Methylgruppen. Die Methin-C-Atome befinden sich im selben Bereich bei 25.74 und 26.29 ppm. Das Kohlenstoffatom der Methylgruppe des Toluolliganden tritt bei 23.90 ppm in Resonanz. Das ipso-C-Atom des Sechsrings kann bei 94.23 ppm detektiert werden. Bei einer Verschiebung von 67.86, 70.14 und 81.21 ppm können die Kohlenstoffatome in *ortho*-, *meta*- und *para*-Stellung detektiert werden. Die Richtigkeit der Zuordnung von Resonanzsignalen konnte mit Hilfe von ^1H - ^{13}C -HMQC-NMR-Spektroskopie bestätigt werden.

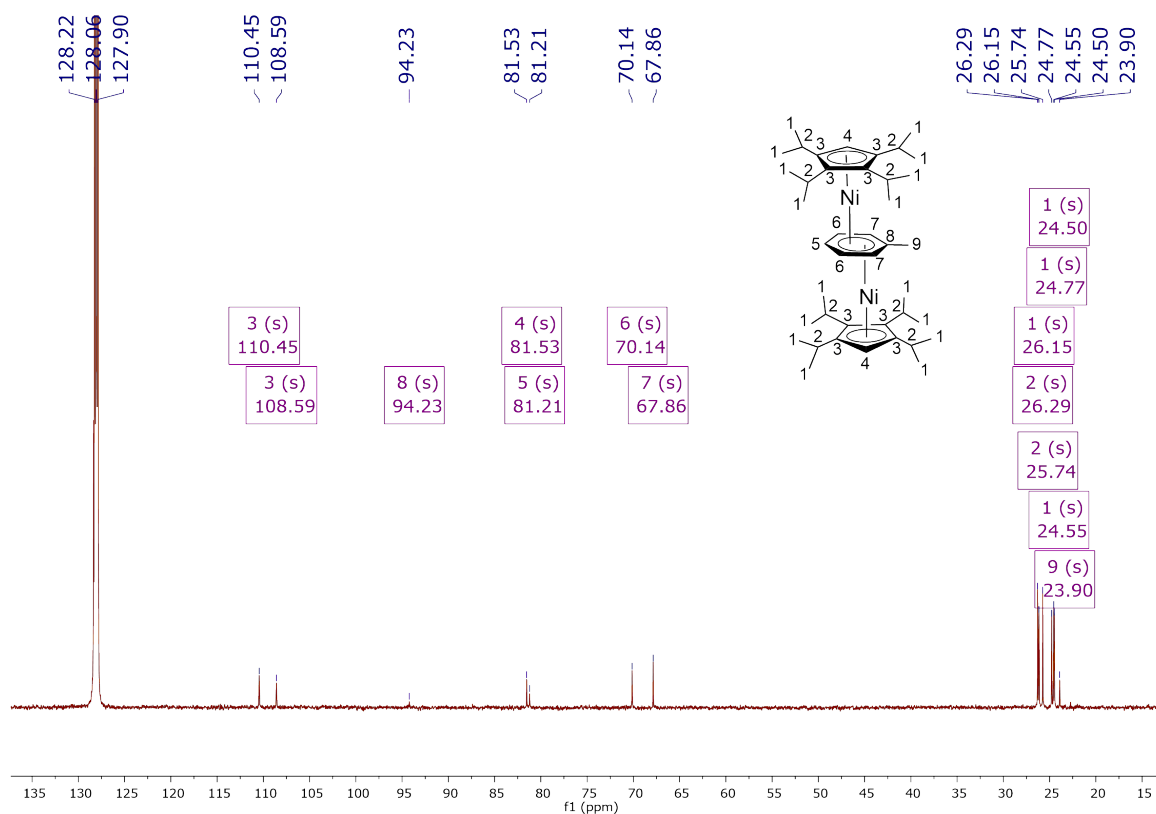


Abb. 4.11.: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(^4\text{CpNi})_2(\mu, \eta^3\text{-Toluol})]$ (**7b**) (150 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 4.11.: ^{13}C -NMR-Daten von $[(^4\text{CpNi})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7b**) (150 MHz, 298 K, C_6D_6).

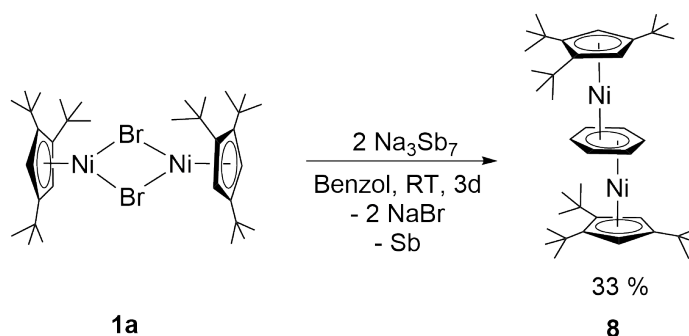
Verschiebung δ [ppm]	Zuordnung	Verschiebung δ [ppm]	Zuordnung
110.45	C-3 , ^4Cp , $\text{C}(\text{CH})(\text{CH}_3)_2$	26.29	C-2 , ^4Cp , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
108.59	C-3 , ^4Cp , $\text{C}(\text{CH})(\text{CH}_3)_2$	26.15	C-1 , ^4Cp , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
94.23	C-8 , <i>i</i> - C , Toluol	25.74	C-2 , ^4Cp , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
81.53	C-4 , ^4Cp , CH	24.77	C-1 , ^4Cp , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
81.21	C-5 , <i>p</i> - CH , Toluol	24.55	C-1 , ^4Cp , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
70.14	C-6 , <i>o</i> - CH , Toluol	24.50	C-1 , ^4Cp , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
67.86	C-7 , <i>m</i> - CH , Toluol	23.90	C-9 , CH ₃ , Toluol

Im IR-Spektrum wird ein ähnliches Muster der Schwingungsbanden beobachtet wie beim Edukt $[(^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br}))_2]$ (**1b**). Alle Wellenzahlen der Banden und deren Intensitäten sind im experimentellen Teil aufgelistet.

Auf eine Röntgenstrukturanalyse wurde verzichtet, da davon ausgegangen werden kann, dass die Struktur derjenigen von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) ähnelt.

4.1.3. $[(\text{Bis}\{(1,2,4\text{-tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl)\text{nickel(II)}}\}(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Benzol}))]$ (**8**)

Ein weiterer Vertreter der $\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}$ -Tripeldeckerkomplexe konnte mit $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Benzol})]$ (**8**) erhalten werden.



Schema 4.2.: Synthese von $[\text{Bis}\{(1,2,4\text{-tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl)\text{nickel(II)}}\}(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Benzol})]$ (**8**).

Durch Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) mit Na_3Sb_7 in Benzol konnte Komplex **8** synthetisiert werden. Der Farbumschlag von rot nach violett über einen Zeitraum von drei Tagen ist auch hier zu beobachten. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Pentan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kann Verbindung **8** als kristalliner, violetter Feststoff erhalten werden. Die Elementaranalyse zeigt für den Kohlenstoffwert eine Abweichung von 0.73 %. Der Wert für den Wasserstoff stimmt mit dem berechneten Wert überein (Tabelle 4.12). Der Schmelzpunkt liegt zwischen 138 und $140\text{ }^\circ\text{C}$ und liegt damit ca. $10\text{ }^\circ\text{C}$ über dem Schmelzpunkt von $[\text{Bis}\{(1,2,4\text{-tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl)\text{nickel(II)}}\}(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**).

Tab. 4.12.: Elementaranalyse von $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Benzol})]$ (**8**) ($M = 662.32\text{ g/mol}$).

$\text{C}_{40}\text{H}_{63}\text{Ni}_2$	C [%]	H [%]
Theoriewert	72.54	9.74
Messwert	71.81	9.71

Der in C_6D_6 gelöste Komplex $[\text{Bis}\{(1,2,4\text{-tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl)\text{nickel(II)}}\}(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Benzol})]$ (**8**) verfärbt sich bei Luftkontakt von violett nach grün-braun aufgrund seiner hohen Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit (Abbildung 4.12).



Abb. 4.12.: $[(Cp'''Ni)_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Benzol})]$ (**8**) in C_6D_6 unter Argonatmosphäre (links), $[(Cp'''Ni)_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Benzol})]$ (**8**) in C_6D_6 nach kurzen Luftkontakt (rechts).

Im 1H -NMR-Spektrum für den diamagnetischen Komplex **8** werden nur vier Signale zwischen 0 und 10 ppm beobachtet (Abbildung 4.13, Tabelle 4.13). Bei allen Signalen handelt es sich um Singulets. Die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen in 1,2- und 4-Position können mit einem Integral von 36 bzw. 18 Protonen bei 1.35 und 1.26 ppm detektiert werden. Das Signal der Protonen am Cyclopentadienylring liegt bei 5.05 ppm. Bei 5.02 ppm treten die Protonen des verbrückenden Benzolliganden in Resonanz. Die Zuordnung der Signale für die jeweiligen Protonen ergibt sich aus der Integration.

Tab. 4.13.: 1H -NMR-Daten von $[(Cp'''Ni)_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Benzol})]$ (**8**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Multiplizität	Integral	Kopplungskonstante J [Hz]	Zuordnung
5.05	s	4H	-	H-7 , Cp''' , CH
5.02	s	6H	-	H-8 , CH, Benzol
1.35	s	36H	-	H-1 , Cp''' , $C(CH_3)_3$
1.26	s	18H	-	H-4 , Cp''' , $C(CH_3)_3$

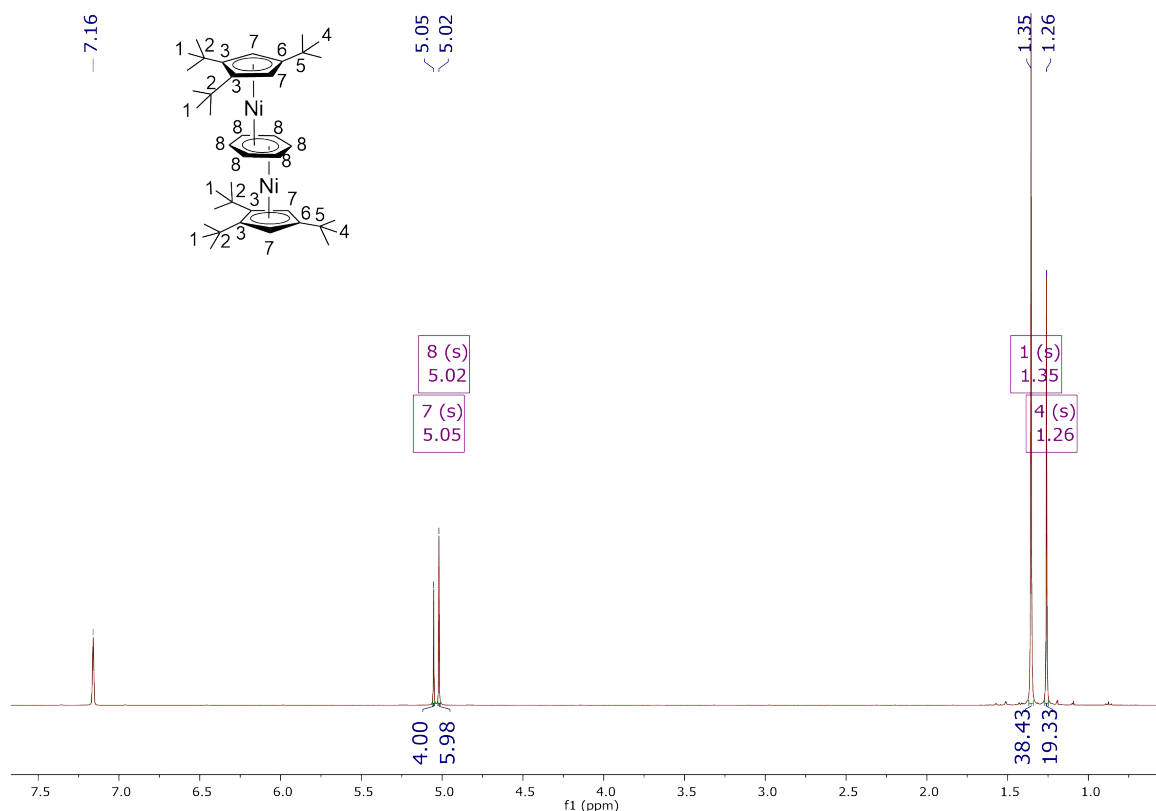


Abb. 4.13.: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Cp}^{\text{Ni}})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Benzol})]$ (**8**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex **8** werden sieben Signale detektiert (Abbildung 4.14, Tabelle 4.14). Die Kohlenstoffatome des Ringgerüsts, an denen sich die *tert*-Butyl-Substituenten befinden, treten bei 114.23 und 113.42 ppm in Resonanz. Das Signal bei 86.90 ppm kann den Kohlenstoffatomen der CH-Gruppen des Fünfrings zugeordnet werden. Bei den Verschiebungen im Bereich von 30 bis 34 ppm befinden sich die Kohlenstoffatome der *tert*-Butyl-Gruppen. Das Signal der Kohlenstoffatome am verbrückenden Benzolligand befindet sich bei 72.67 ppm. Die Richtigkeit der Zuordnung von Resonanzsignalen konnte mit Hilfe von ^1H - ^{13}C -HMQC-NMR-Spektroskopie bestätigt werden.

Da das ^{13}C -NMR-Spektrum über Nacht gemessen wurde, kann bereits ein Aromatenaustausch zwischen den verbrückenden Benzolliganden und C_6D_6 stattgefunden haben. Als Nebenprodukt könnte $[(\text{Cp}^{\text{Ni}})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-d}_6\text{-Benzol})]$ (**9**) entstehen, da $[\text{Cp}^{\text{Ni}}(\text{d}_6\text{-Benzol})]$ mit 20 VE paramagnetisch wäre. Komplex **9** wird in Kapitel 4.2.1 genauer untersucht. Die Signale bei 114.18 und 113.38 ppm können den Kohlenstoffatomen

des Ringgerüsts, an denen sich die *tert*-Butyl-Substituenten befinden, zugeordnet werden. Das Signal bei 128.59 ppm, welches den Kohlenstoffatomen eines Benzols zugeordnet werden kann, spricht eindeutig für den Aromatenaustausch. Weitere Signale könnten sowohl dem gewünschten Produkt **8** als auch dem Nebenprodukt **9** nach dem Aromatenaustausch zugeordnet werden (siehe Kapitel 4.2.1).

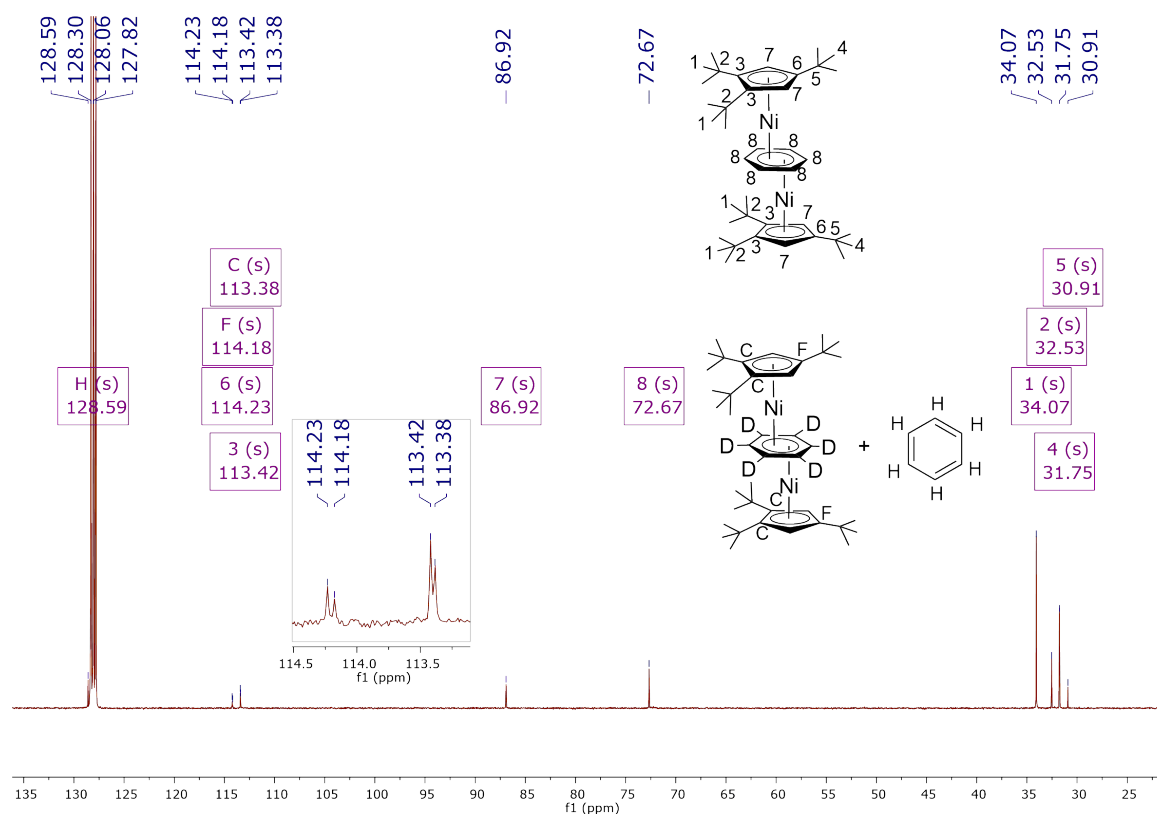


Abb. 4.14.: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\text{Cp}''' \text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Benzol})]$ (**8**) (100 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 4.14.: ^{13}C -NMR-Daten von $[(\text{Cp}''' \text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Benzol})]$ (**8**) (100 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Zuordnung	Verschiebung δ [ppm]	Zuordnung
114.23	C-6, Cp''' , $\text{C}(\text{tBu})$	34.07	C-1, Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
113.42	C-3, Cp''' , $\text{C}(\text{tBu})$	32.53	C-2, Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
86.92	C-7, Cp''' , CH	31.75	C-4, Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
72.67	C-8, CH, Benzol	30.91	C-5, Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Das IR-Spektrum $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Benzol})]$ (**8**) ist vergleichbar mit dem IR-Spektrum von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**). Die Schwingungsbande bei 673 cm^{-1} kann einer C-H-Schwingung (out of plane) zugeordnet werden.^[53] Alle Wellenzahlen der Banden und deren Intensitäten sind im experimentellen Teil aufgelistet.

Bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden durch Kristallisation aus Pentan violett-schwarze Einkristalle von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Benzol})]$ (**8**) für die Röntgenstrukturanalyse erhalten. Zwei $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}$ -Einheiten sind über einen $\mu, \eta^3: \eta^3$ -Benzolligand miteinander verbunden, der in einer Sesselkonformation vorliegt (Abbildung 4.15). Die Alkylcyclopentadienylliganden sind über eine η^5 -Koordination an das jeweilige Nickelkation gebunden und liegen gestaffelt vor (Abbildung 4.16). Die Nickelzentren des Komplexes werden fast vollständig von den alkylierten Cyclopentadienylliganden und dem Benzolliganden abgeschirmt (Abbildung 4.17). Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich um zwei Ni^{2+} -Kationen und Benzol^{2-} , analog zu $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) (siehe Kapitel 4.1.1), handelt. Komplex **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ mit zwei symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle.

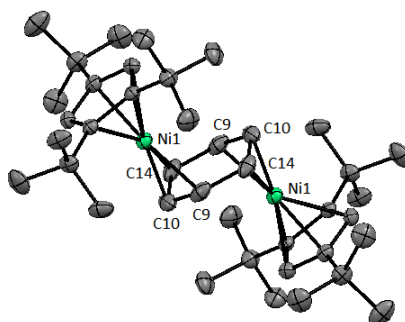


Abb. 4.15.: Festkörperstruktur von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Benzol})]$ (**8**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni}$ -Abstand beträgt 1.763 \AA und liegt damit in der Größenordnung von Abständen in anderen zweikernigen Ni(II) -Komplexen. Der Abstand zwischen den Nickelkationen beträgt 4.207 \AA und der Abstand vom Nickelzentrum zu den gebundenen Kohlenstoffatomen liegt zwischen 1.91 und 2.10 \AA . Wie zu erwarten ähneln alle Werte den Abständen von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**). Der $\text{Cp}_{\text{plane}}\text{-Cp}_{\text{plane}}$ -Winkel beträgt 0° . Damit liegen die Cyclopentadienylringe parallel zueinander. Der Winkel zwischen der durch C9C10C9C10 definierten Ebene und der Fünfringe Ebene

beträgt 8.24° . Der Winkel von Cp_{cent} zu $\text{C9C10C14}_{\text{cent}}$ beträgt 173.79° . Die wichtigsten Abstände sind in Tabelle 4.15 aufgelistet.

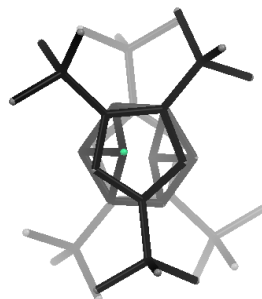


Abb. 4.16.: Festkörperstruktur von $[(\text{Cp}''' \text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Benzol})]$ (**8**) als capped-sticks-Modell mit Tiefenvorgabe. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

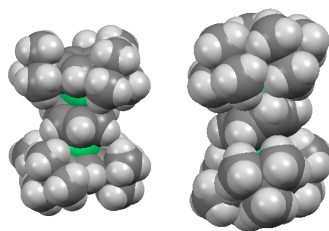


Abb. 4.17.: Festkörperstruktur von $[(\text{Cp}''' \text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Benzol})]$ (**8**) als Kalottenmodell.

Tab. 4.15.: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[(\text{Cp}''' \text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Benzol})]$ (**8**).

$[(\text{Cp}''' \text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Benzol})]$ (8)			
Bindung	Abstand [Å]	Winkel	Größe [°]
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni}$	1.763	$\text{Cp}_{\text{plane}}\text{-Cp}_{\text{plane}}$	0.00
$\text{Ni1} \cdots \text{Ni1}$	4.207	$\text{Cp}_{\text{plane}}\text{-C9C10C9C10}_{\text{plane}}$	8.24
Ni1-C9	2.095(3)	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni-C9C10C14}_{\text{cent}}$	173.79
Ni1-C10	1.910(3)		
Ni1-C14	2.102(3)		

Die Bindungsabstände der Kohlenstoffatome des verbrückenden Benzolliganden von Komplex **8** verhalten sich wie die Bindungsabstände in $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**). Die Kohlenstoffatome, die an das Nickelkation η^3 gebunden sind haben einen Ni-C-Abstand zwischen 1.40 und 1.42 Å (Tabelle 4.16) und entsprechen damit Bindungen, die sich im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung zwischen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen befinden.^[73] Zwischen den Kohlenstoffatomen C9 und C14 betragen die Abstände 1.46 Å (Tabelle 4.16) und entsprechen damit Einfachbindungen zwischen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen.^[73] Aufgrund der Bindungsabstände kann von zwei Allylsystemen gesprochen werden.

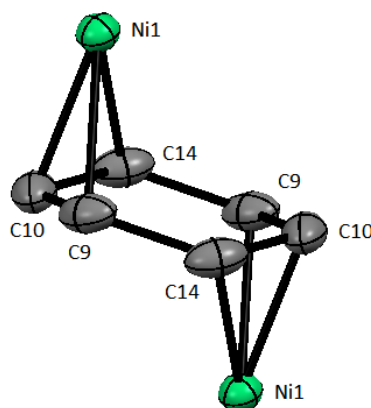


Abb. 4.18.: Atombenennung des verbrückenden Benzolliganden.
Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Tab. 4.16.: Abstände im Benzolliganden von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Benzol})]$ (**8**).

$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Benzol})]$ (8)		Literaturdaten ^[73]	
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
C9-C14	1.464(5)	C-C ($\text{sp}^3\text{-sp}^3$)	1.54
C9-C10	1.414(4)	C-C ($\text{sp}^2\text{-sp}^2$)	1.46
C10-C14	1.406(5)	C=C ($\text{sp}^2\text{-sp}^2$)	1.34
		C≡C(sp-sp)	1.20

Analog zu $[\text{Bis}\{(1,2,4\text{-tri-}i\text{-tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)}\}(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) kann aufgrund des NMR-Spektrums und der C-C-Abstände im Sechsring von zwei Nickel(II)-Zentren und einem dianionischen Benzolliganden ausgegangen werden.

4.2. Reaktivitätsuntersuchung von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**)

Die Reaktivität von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) sollte anhand der Umsetzung mit anderen aromatischen Lösungsmitteln untersucht werden, wobei der Austausch des Arenliganden erwartet wird. In einer Redoxreaktion mit Cu(I)halogeniden werden zweikernige Halogen-verbrückte Nickelkomplexe erwartet. Substitutionsreaktionen mit tertiären Phosphanen, zweizähligen Phosphanen, NHC-Liganden, Acetylen und Bipyridin könnten zu Ni(I)-Komplexen führen. Mit TEMPO als Oxidationsmittel wird ein $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{TEMPO})$ -Komplex erwartet, der eine Ni-N-Bindung ausbildet oder ein side-on koordiniertes TEMPO enthält.

4.2.1. Reaktion von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ mit C_6D_6 zu $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-C}_6\text{D}_6)]$ (**9**)

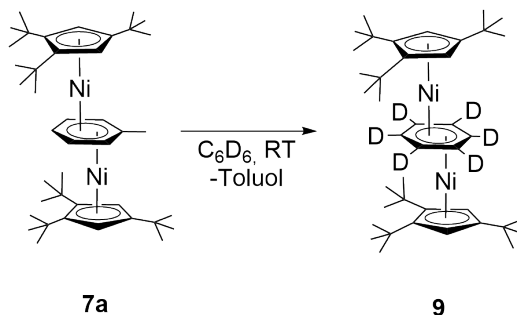
Bei der Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) konnten zunächst nur Signale für den $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Liganden und C_6D_6 beobachtet werden. Außerdem konnten Signale von dem bei der Austauschreaktion freigesetzten Toluol detektiert werden. Dabei lagen die Signale des Cyclopentadienylliganden zum Toluol im Verhältnis 2:1 vor.

Die Vermutung lag nahe, dass der verbrückende Toluolligand gegen C_6D_6 ausgetauscht wurde. Eine Literaturrecherche bestätigte diese Vermutung. $[\text{Bis}\{(\eta^5\text{-}1,2,4\text{-tri-}i\text{-tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{cobalt}\}(\mu,\eta^4:\eta^4\text{-Toluol})]$ zeigt bereits bei Raumtemperatur einen Austausch mit C_6D_6 [75], während $(\text{CpV})_2(\mu,\eta^6:\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ mit Toluol und Mesitylen erst bei Temperaturen von 110 °C einen Aromatenaustausch zeigt. [18]

Zur Bestätigung eines Arenaustausches im Fall von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) wurde ein ^1H -NMR-Experiment durchgeführt. Dafür wurden ca. 30 mg $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) in 0.5 mL C_6D_6 in einem NMR Röhrchen mit Teflonschraubverschluss stehen gelassen. Da ein älteres Experiment auch nach sieben Tagen keinen vollständigen Austausch zeigt, wurde die Lösung erst nach zehn Tagen vermessen.

In einem anderen Experiment wurde eine niedrigere Konzentration (ca. 10 mg von

Komplex (**7a**) in 0.5 mL C₆D₆) vermessen und zeigte, dass der Austausch schon nach wenigen Stunden abgeschlossen war.



Schema 4.3.: NMR-Experiment zum Arenaaustausch im [(Cp^{'''}Ni)₂(μ,η³:η³-Toluol)] (**7a**).

Im ¹H-NMR-Spektrum vom diamagnetischen Komplex **9** können die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen in 4- und 1,2-Position im Integralverhältnis 1:2 bei 1.26 und 1.36 ppm detektiert werden. Das Signal der Ringprotonen kann bei 5.06 ppm beobachtet werden. Weitere Signale bei 7.16, 7.13 und 2.11 ppm können einem Toluol-Molekül zugeordnet werden. Dabei liegen die Signale bei 7.16 und 7.13 ppm als Multipllett vor und können den Protonen im Aromaten zugeordnet werden und das Signal bei 2.11 ppm den Protonen der Methylgruppe. Anhand der Integrale können zwei Cp-M-Einheiten einem Toluol-Molekül zugeordnet werden.

Tab. 4.17.: ¹H-NMR-Daten von [(Cp^{'''}Ni)₂(μ,η³:η³-d₆-Benzol)] (**9**) und Toluol (400 MHz, C₆D₆, 298 K).

Verschiebung δ [ppm]	Multiplizität	Integral	Kopplungskonstante J [Hz]	Zuordnung
7.11-7.14	m	2H	-	H-10 , <i>m</i> -CH, Toluol
7.07–7.00	m	3H	-	H-9 , H-11 <i>o</i> -CH und <i>p</i> -CH, Toluol
5.04	s	4H	-	H-7 , Cp ^{'''} , CH
2.11	s	3H	-	H-13 , CH ₃ , Toluol
1.35	s	36H	-	H-1 , Cp ^{'''} , C(CH ₃) ₃
1.26	s	18H	-	H-4 , Cp ^{'''} , C(CH ₃) ₃

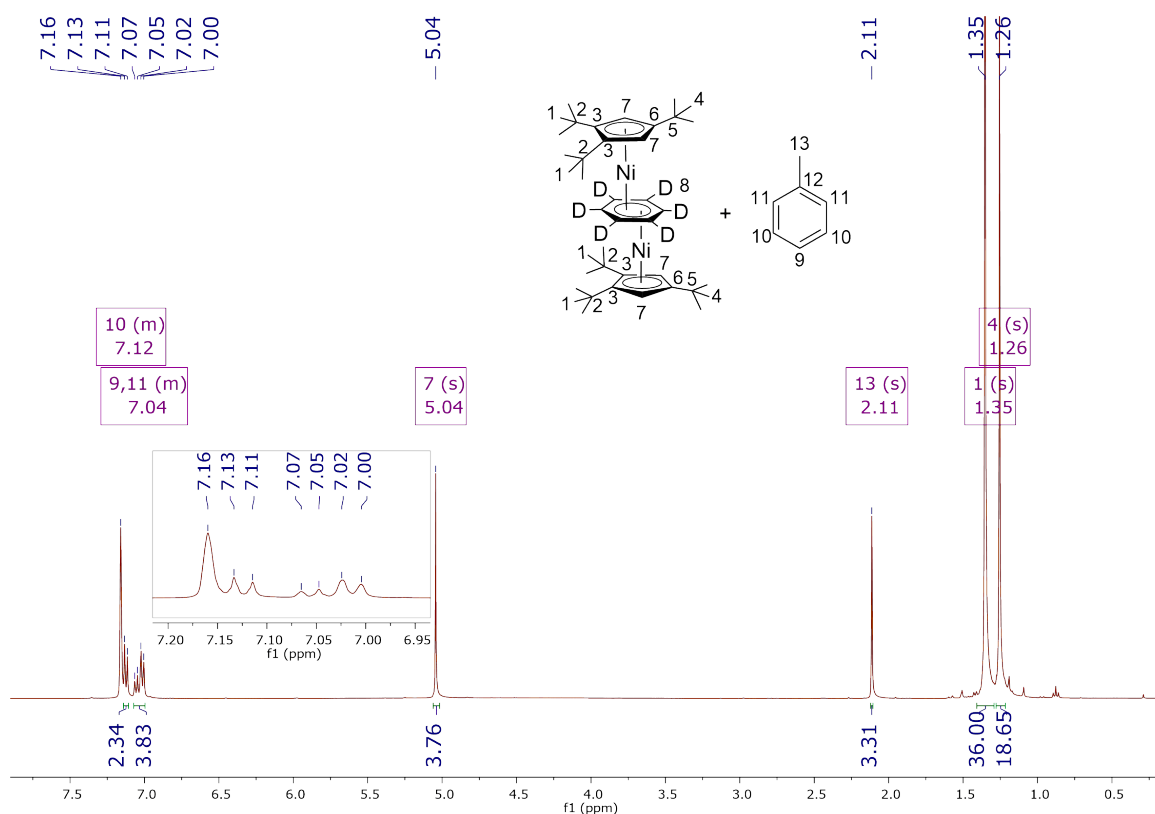


Abb. 4.19.: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-d}_6\text{-Benzol})]$ (**9**) und Toluol (400 MHz, C_6D_6 , 298 K).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **9** können im Bereich von 125–138 ppm die Signale für die Kohlenstoffatome des Toluols detektiert werden. Das Kohlenstoffatom der Methylgruppe kann bei 21.43 ppm beobachtet werden. Im Bereich von 30–34 ppm treten die Kohlenstoffatome der *tert*-Butyl-Gruppen in Resonanz. Die Signale der Kohlenstoffatome ohne Substituenten werden bei 86.91 und die Kohlenstoffatome mit Substituenten bei 113.38 und 114.17 ppm detektiert. Die C-Atome des C_6D_6 -Liganden werden bei 72.25 ppm mit einer Kopplungskonstante von 25 Hz durch die $^1\text{J}_{\text{C,D}}$ -Kopplung zum charakteristischen 1:1:1-Triplett aufgespalten. Das freie Deuterobenzol wird bei 128.08 ppm mit einer Kopplungskonstante von 24 Hz zum 1:1:1-Triplett aufgespalten. Die Richtigkeit der Zuordnung konnte mit Hilfe von ^1H - ^{13}C -HMQC-NMR-Spektroskopie bestätigt werden.

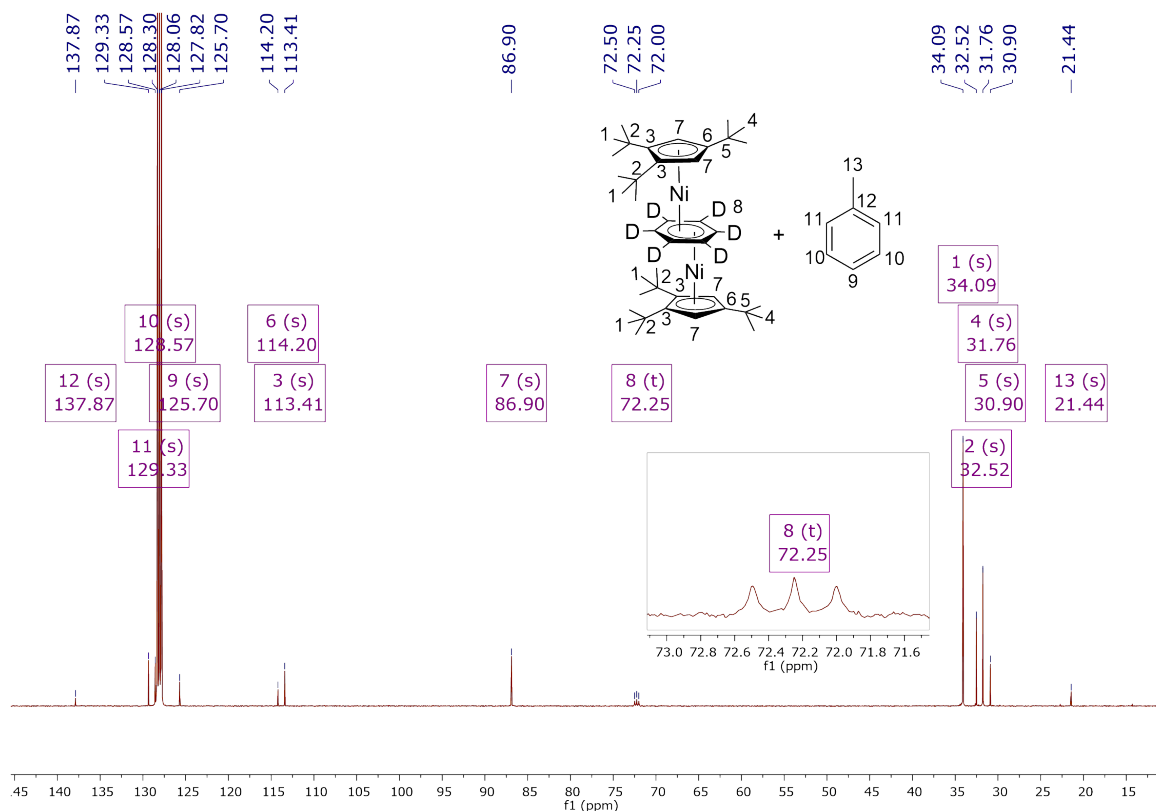


Abb. 4.20.: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\text{Cp}''' \text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-d}_6\text{-Benzol})]$ (**9**) und Toluol (100 MHz, C_6D_6 , 298 K).

Tab. 4.18.: ^{13}C -NMR-Daten von $[(\text{Cp}''' \text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-d}_6\text{-Benzol})]$ (**9**) und Toluol (100 MHz, C_6D_6 , 298 K).

Verschiebung δ [ppm]	Zuordnung	Verschiebung δ [ppm]	Zuordnung
137.87	C-12 , <i>i</i> -C, Toluol	86.90	C-7 , Cp''' , CH
129.33	C-11 , <i>o</i> -CH, Toluol	34.09	C-1 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
128.57	C-10 , <i>m</i> -CH, Toluol	32.52	C-2 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
125.70	C-9 , <i>p</i> -CH, Toluol	31.76	C-4 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
114.20	C-6 , Cp''' , $\text{C}(\text{tBu})$	30.90	C-5 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
113.41	C-3 , Cp''' , $\text{C}(\text{tBu})$	21.44	C-13 , CH_3 , Toluol
72.25	t, C-8 , CH, Benzol		

Da es sich um ein NMR-Experiment handelt, wurde auf weitere Analysen verzichtet.

Bei der Umsetzung von $[(\text{Cp}^R\text{Co})_2(\mu, \eta^4:\eta^4\text{-Toluol})]$ ($R = \text{Cp}^*, \text{Cp}'$) in C_6D_6 wurden im Produktgemisch neben $[(\text{Cp}^R\text{Co})_2(\mu, \eta^4:\eta^4\text{-C}_6\text{D}_6)]$ die mononuklearen heteroleptischen Komplexe $[(\eta^5\text{-Cp}^R)(\eta^6\text{-Toluol})\text{Co}]$ ($R = \text{Cp}^*, \text{Cp}'$) und $[(\eta^5\text{-Cp}^R)(\eta^6\text{-d}_6\text{-Benzol})\text{Co}]$ ($R = \text{Cp}^*, \text{Cp}'$) beobachtet.^[75]

Anhand der NMR-Spektren kann im Fall von $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) in C_6D_6 davon ausgegangen werden, dass nur $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-d}_6\text{-Benzol})]$ (**9**) gebildet wurde.

Ein Experiment von *Schneider et al.*^[75] in dem $[(\text{Cp}'\text{Co})_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4:\eta^4\text{-Toluol}\}]$ und $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4:\eta^4\text{-Toluol}\}]$ in Benzol miteinander reagieren zeigt als Hauptprodukt den gemischten Komplex $[(\text{Cp}'\text{Co})(\text{Cp}^*\text{Co})\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4:\eta^4\text{-Benzol}\}]$ und unterstützt damit die Annahme eines dissoziativen Mechanismus für den Ligandenaustausch. Hochreaktive $[(\eta^5\text{-Cp}^R)\text{Co}]$ -Fragmente ($R = \text{Me}_5, 1,2,4\text{-tri-tert-butyl}$) müssen während dem dissoziativen Prozess übertragen werden. Abbildung 4.21 zeigt Vorschläge für einen dissoziativen und einen assoziativen Mechanismus zum Aromatenaustausch im Fall der hier behandelten Nickelkomplexe.

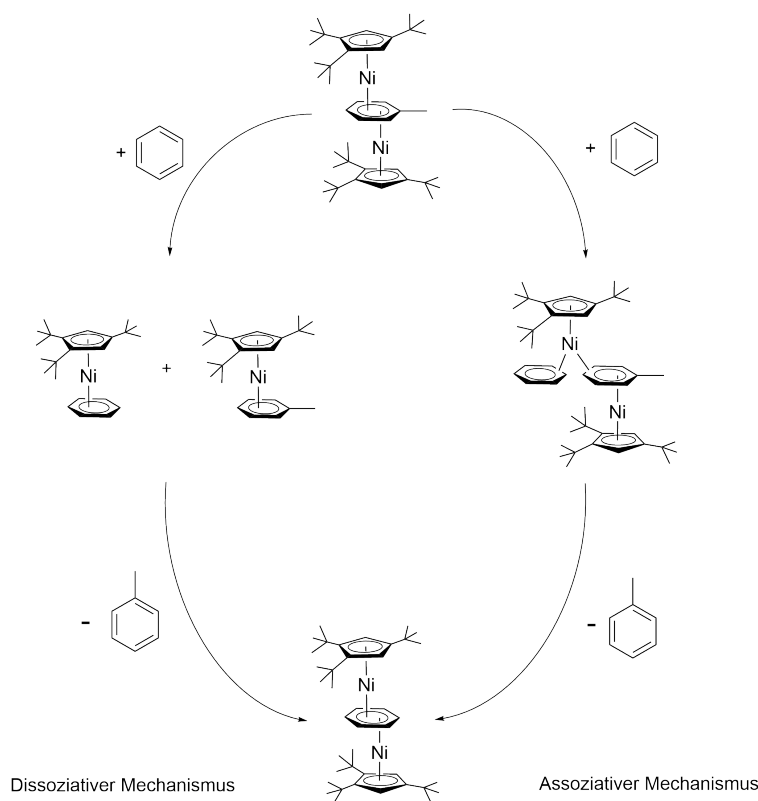
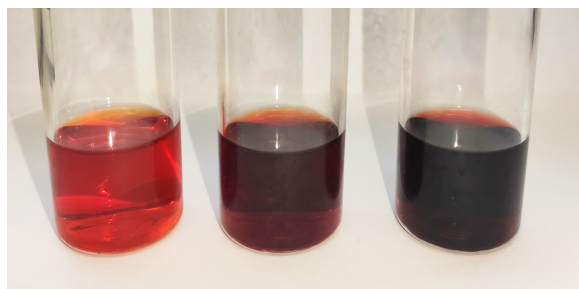


Abb. 4.21.: Schematische Darstellung von möglichen Mechanismen der Ligandsubstitution.

Theoretische Berechnungen wurden für die π -Arenligand Labilität in Arenverbrückten Cobalt- und Nickel-Tripeldeckerkomplexen durchgeführt.^[70] $[(\text{CpV})_2(\mu, \eta^6:\eta^6\text{-Benzol})]$ zeigt einen Aren austausch von Benzol zu Mesitylen oder Toluol erst bei 110 °C^[18], während $[(\text{Cp}^R\text{Co})_2(\mu, \eta^4:\eta^4\text{-Toluol})]$ ($R = \text{Cp}^*, \text{Cp}'''$) bei Raumtemperatur austauschen.^[75] Zur Vereinfachung wurde bei den Berechnungen von C_5H_5 und C_6H_6 ausgegangen. Die theoretische Berechnung wurde für einen symmetrischen Tripeldeckerkomplex ($\eta^6:\eta^6$) und $\eta^3:\eta^3$ - bzw. $\eta^4:\eta^4$ -Koordination für Nickel- und Cobalt-Tripeldecker durchgeführt. Zur Betrachtung der Metall-Aren-Bindungsstabilität wurde das Konzept der Populationsdichte der überlappenden Orbitale (overlap population) verwendet. Die overlap population von EHMO (Extended Hückel Molecular Orbital)-Berechnungen kann als qualitatives Maß für die Stabilität der Metall-Aren-Bindung in Metall-Aren-Komplexen verwendet werden. Dabei kann die steigende Metall-Aren-Labilität in Cobalt- und Nickelkomplexen auf gefüllte Metall-Aren-antibindende Orbitale zurückgeführt werden, im Gegensatz zu einem symmetrischen Tripeldeckerkomplex eines frühen Übergangsmetalls mit niedriger Valenzelektronenzahl und $\eta^6:\eta^6$ -gebundenem Arenliganden, wie er für Vanadium beschrieben wurde.

4.2.2. Reaktion von $[(^R\text{CpNi})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ $^R\text{Cp} = \text{Cp}'''$ oder ^4Cp mit CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) zu $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\mu\text{-X})]_2$ und $[^4\text{CpNi}(\mu\text{-X})]_2$

In einer Redoxreaktion sollten die $\eta^3:\eta^3$ -Toluol-verbrückten Nickelkomplexe **7a** und **7b** mit Kupfer(I)halogeniden umgesetzt werden und Halogenid-Dimere mit dem Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienylligand bzw. Tetraisopropyl-cyclopentadienylliganden erhalten werden. Dabei wird das Kupfer von Cu^{I} auf Cu^0 reduziert und der Toluolligand oxidiert.

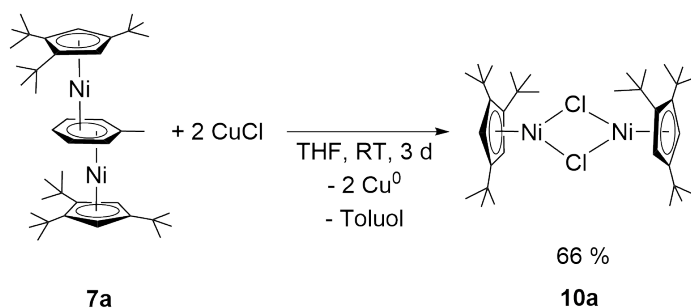


Schema 4.4.: Von links nach rechts: $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\mu\text{-Cl})]_2$, $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ und $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\mu\text{-I})]_2$, jeweils gelöst in Pentan.

4.2.2.1. $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**10a**)

Komplexe der Form $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{M}(\mu\text{-Cl})]_2$ konnten für $\text{M} = \text{Fe}^{[76]}$, $\text{Ru}^{[77]}$, $\text{Cr}^{[78]}$ und $\text{Co}^{[79]}$ synthetisiert werden, wobei $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ru}(\mu\text{-Cl})]_2$ und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Cr}(\mu\text{-Cl})]_2$ röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten. $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Mn}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})]_2^{[80]}$ konnte synthetisiert und vollständig charakterisiert werden.

Aufgrund der einfacheren Herstellung von $\text{NiBr}_2(\text{DME})$ gegenüber $\text{NiCl}_2(\text{DME})$ als Precursor und der Bromide als besseren Abgangsgruppe finden sich in der Literatur nur wenige Beispiele für Chlorido-verbrückte Cyclopentadienylnickel(II)-Komplexe.^[41,44,81] Auch fanden noch keine Röntgenstrukturanalysen statt, weshalb Bis[(μ -chlorido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**10a**) synthetisiert und Einkristalle erhalten werden sollen. Besonders interessant hierbei ist der Ni-Ni-Abstand.



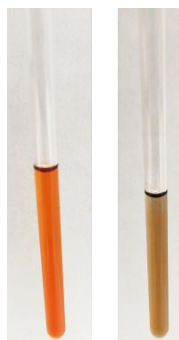
Schema 4.5.: Synthese von Bis[(μ -chlorido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**10a**).

Durch Umsetzung von **7a** mit zwei Äquivalenten CuCl in THF konnte nach zehn Minuten eine Farbänderung von violett nach rot beobachtet werden. Nach drei Tagen wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Dabei konnte ein orange-roter Feststoff erhalten werden, der bereits als Rohprodukt eine gute Elementaranalyse zeigte. Durch Umkristallisation bei -30 °C konnte Verbindung **10a** mit einer guten Reinheit erhalten werden (Tabelle 4.19). Die Ausbeute betrug 66 %. Der Schmelzpunkt von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**10a**) beträgt 178 °C.

Tab. 4.19.: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**10a**) ($M = 655.12 \text{ g/mol}$).

$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{Ni}_2$	C [%]	H [%]
Theoriewert	62.33	8.92
Messwert	61.94	8.68

Komplex **10a** ist, genau wie $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**), oxidations- und hydrolyseempfindlich und verfärbt sich bei Luftkontakt hellbraun.

**Abb. 4.22.:** $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Cl})]_2$ gelöst in C_6D_6 (links), $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Cl})]_2$ gelöst in C_6D_6 nach kurzer Lufteinwirkung (rechts).

Der paramagnetische Komplex $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**10a**) zeigt im ^1H -NMR-Spektrum drei breite Signale im Bereich von +40 bis -320 ppm (Abbildung 4.23, Tabelle 4.20). Die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen in 1,2-Position treten bei 20.91 und die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppe in 4-Position bei 28.08 ppm in Resonanz. Die Protonen am Cyclopentadienyling können dem Signal bei -309.16 ppm zugeordnet werden. Die Zuordnung der Signale erfolgte über die Integration.

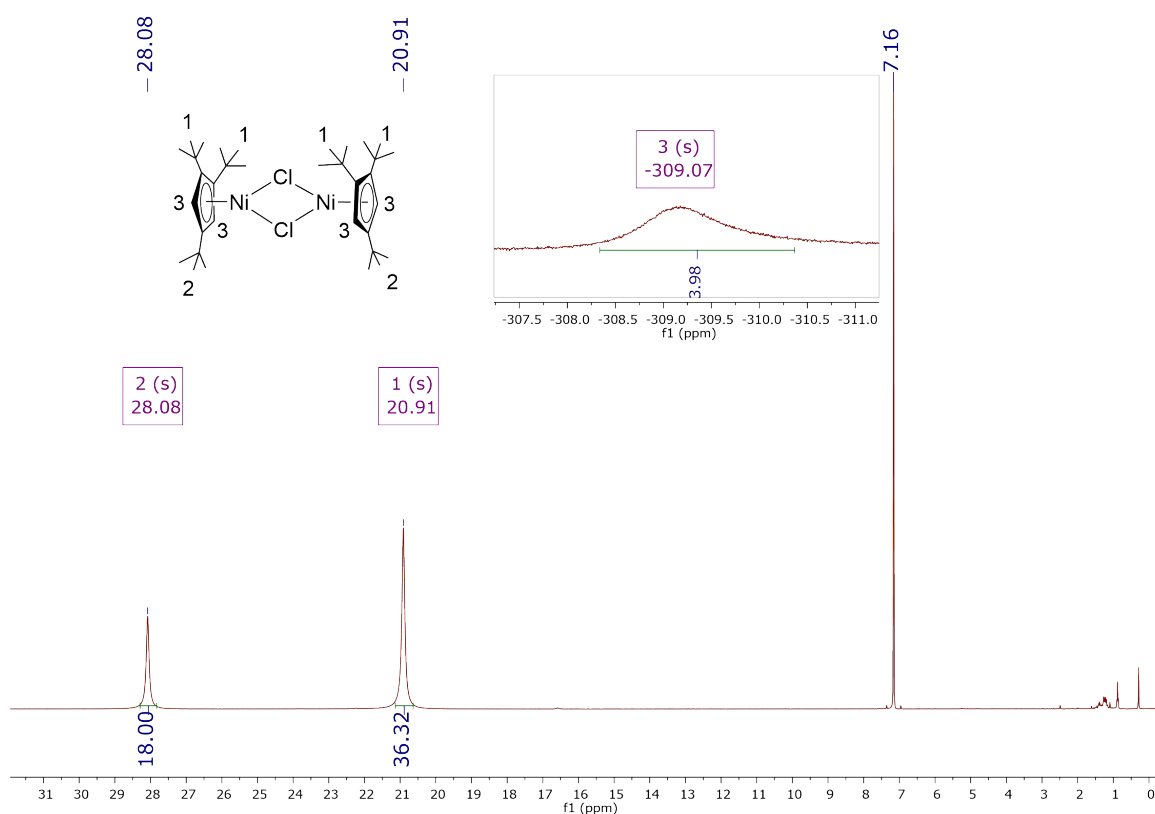


Abb. 4.23.: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**10a**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 4.20.: ^1H -NMR-Daten von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**10a**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung	Integral	Halbwertsbreite	Zuordnung
δ [ppm]		$\Delta v_{1/2}$ [Hz]	
28.08	18H	34	br, H-2 , Cp''' -C(CH ₃) ₃
20.91	36H	37	br, H-1 , Cp''' -C(CH ₃) ₃
-309.07	4H	405	br, H-3 , Cp''' -Ring-H

Die Schwingungsbanden im IR-Spektrum sind fast identisch mit den Banden von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ (**1a**) (Tabelle 3.5). Lediglich die Schwingungsbande bei 1398 cm^{-1} wird bei 1390 cm^{-1} detektiert und die Bande bei 810 cm^{-1} ist nur im IR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ (**1a**) zu finden.

Rote Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Eindunsten einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden. Der Komplex **10a** kristallisiert in der primitiven Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle. Der zweikernige Nickel(II)komplex besitzt zwei $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Liganden, die über eine η^5 -Koordination an je ein Nickelkation binden. Die Liganden sind dabei ekliptisch angeordnet (Abbildung 4.24). Die Metallzentren sind über zwei Chloridoanionen miteinander verbunden.

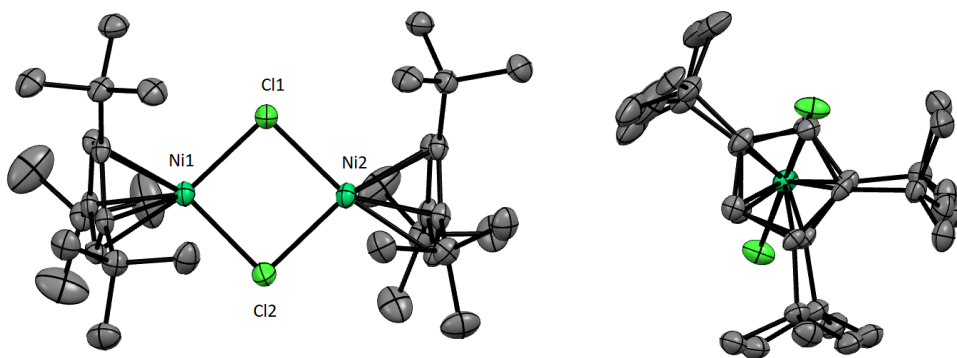


Abb. 4.24.: Festkörperstruktur von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**10a**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Am Kalottenmodell kann die Größe des alkylierten Cyclopentadienylliganden in Bezug auf die Chloride der Verbindung **10a** veranschaulicht werden (Abbildung 4.25).

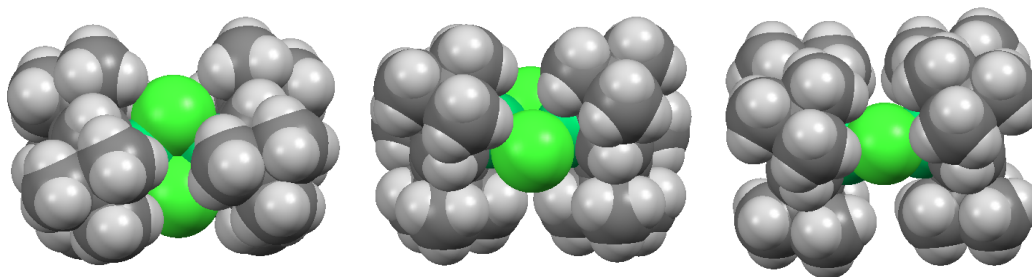


Abb. 4.25.: Festkörperstruktur von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**10a**) als Kalottenmodell.

Die Nickelatome liegen 3.297 Å voneinander entfernt. Die Centroiden der Cyclopentadienylliganden haben einen Abstand von 1.789 bzw. 1.790 Å zu den Nickelzentren. Der Cl-Cl-Abstand beträgt 3.209 Å. Die Ni-Cl-Ni- und Cl-Ni-Cl-Bindungswinkel betragen nahezu 90° und bilden somit ein Rechteck. Der Ni₂Cl₂-Vierring ist genau wie im Komplex [Cp^{'''}Ni(μ-Br)]₂ (**1a**) planar. Weitere Abstände und Winkel sind in Tabelle 4.21 zusammengefasst.

Tab. 4.21.: Ausgewählte Abstände und Winkel von [Cp^{'''}Ni(μ-Cl)]₂ (**10a**) und [Cp^{'''}Ni(μ-Br)]₂ (**1a**).

[Cp ^{'''} Ni(μ-Cl)] ₂ (10a)		[Cp ^{'''} Ni(μ-Br)] ₂ (1a)	
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Cp _{cent} -Ni1	1.789	Cp _{cent} -Ni1	1.787
Cp _{cent} -Ni2	1.790	Cp _{cent} -Ni2	1.787
Ni1...Ni2	3.297	Ni1...Ni2	3.445(3)
Cl1...Cl2	3.209	Br1...Br2	3.423(1)
Ni1-Cl1	2.3029(13)	Ni1-Br1	2.4334(9)
Ni1-Cl2	2.3070(13)	Ni1-Br2	2.4303(9)
Ni2-Cl1	2.3177(13)	Ni2-Br1	2.4428(9)
Ni2-Cl2	2.2742(13)	Ni2-Br2	2.4075(9)
Winkel	Größe [°]	Winkel	Größe [°]
Ni1-Cl1-Ni2	91.05(5)	Ni1-Br1-Ni2	89.92(3)
Ni1-Cl2-Ni2	92.05(5)	Ni1-Br2-Ni2	90.82(3)
Cl1-Ni1-Cl2	88.23(5)	Br1-Ni-Br2	89.47(3)
Cl1-Ni2-Cl2	88.66(5)	Br1-Ni2-Br2	89.79(3)

Der Ni-Ni-Abstand in Komplex **10a** ist um 0.14 Å kleiner als bei [Cp^{'''}Ni(μ-Br)]₂ (**1a**) und der X-X-Abstand um 0.214 Å. Dies lässt sich auf die kleineren Chloridoanionen zurückführen.

4.2.2.2. $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**10b**)

Zur Vervollständigung der Alkylcyclopentadienylnickelkomplexe mit verbrückenden Halogeniden sollte neben Bis[(μ -chlorido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**10a**) zum ersten Mal Bis[(μ -chlorido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**10b**) synthetisiert werden.

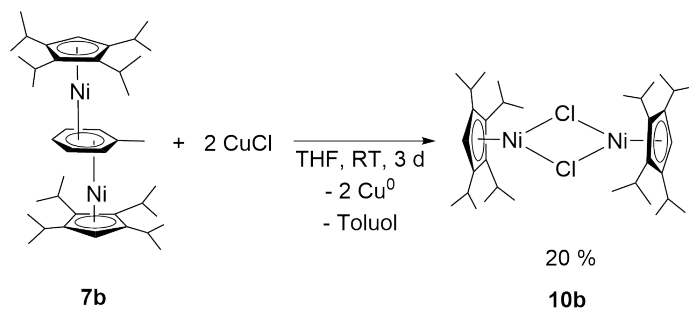


Abb. 4.26.: Synthese von Bis[(μ -chlorido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**10b**).

Zu einer violetten Lösung von **7b** in THF wurden zwei Äquivalente Kupferchlorid dazugegeben und drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte der Chlorido-verbrückte Zweikernkomplex **10b** als dunkelroter, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 20 % erhalten werden. Die Elementaranalyse zeigt die gute Reinheit von **10b** (Tabelle 4.22). Der Schmelzpunkt von **10b** liegt zwischen 135 und $137\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tab. 4.22.: Elementaranalyse von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**10b**) ($M = 655.12\text{ g/mol}$).

$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{Ni}_2$	C [%]	H [%]
Theoriewert	62.33	8.92
Messwert	62.54	8.96

Der hydrolyse- und oxidationsempfindliche Komplex $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**10b**) färbt sich nach Luftkontakt von dunkelrot nach dunkelbraun. Diese Verfärbung konnte bereits für $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1b**) beobachtet werden.



Abb. 4.27.: $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**10b**) gelöst in C_6D_6 (links), $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**10b**) gelöst in C_6D_6 nach kurzer Lufteinwirkung (rechts).

Das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**10b**) zeigt, dass es sich um einen paramagnetischen Komplex handelt. Neben einer diamagnetischen Verunreinigung können im Bereich von +40 bis -320 ppm fünf breite Signale beobachtet werden (Abbildung 4.28, Tabelle 4.23). Lediglich das Signal bei -303.19 ppm kann den Ringprotonen zugeordnet werden. Weitere Signale bei 16.12, 20.13, 26.24, 33.83 können nicht genauer zugeordnet werden, da kein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen werden kann. Je nach Intensität der Probe kann ein weiteres Signal bei 28.36 ppm beobachtet werden.

Tab. 4.23.: ^1H -NMR-Daten von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**10b**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
33.83	160	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
26.24	361	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
20.13	662	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
16.12	250	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
-303.19	557	br, $^4\text{Cp-Ring-H}$

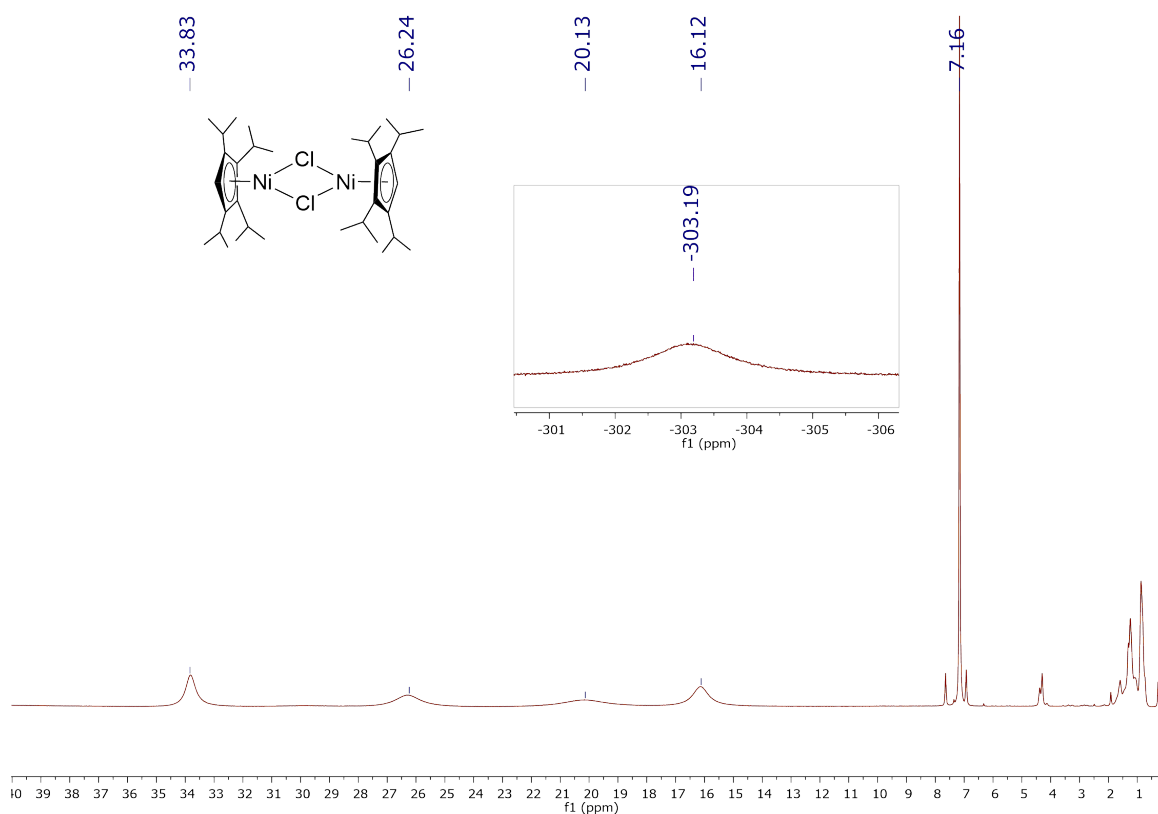


Abb. 4.28.: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**10b**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Die Schwingungsbanden im IR-Spektrum von Bis[(μ -chlorido)(1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadienyl)nickel(II)] (**10b**) liegen im Vergleich zum Bromidderivat **1b** leicht verschoben vor. Im experimentellen Teil der Arbeit sind die genauen Wellenzahlen aufgeführt.

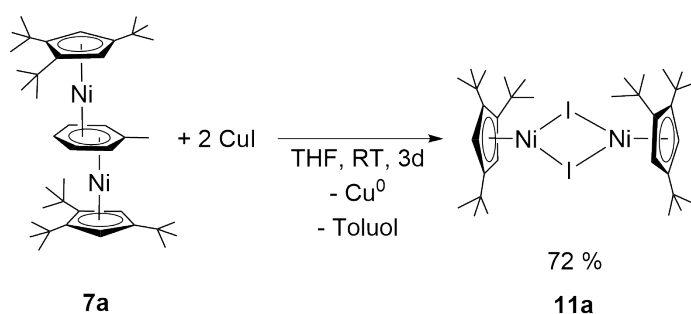
Auf eine Röntgenstrukturanalyse wurde verzichtet, da eine Kristallstruktur von Bis[(μ -chlorido)(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)nickel(II)] (**10a**) erhalten werden konnte.

4.2.2.3. $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-I})]_2$ (**11a**)

Nur wenige Komplexe der Form $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{M}(\mu\text{-I})]_2$ konnten synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Dazu gehören $\text{M} = \text{Fe}^{[76]}$, $\text{Cr}^{[82]}$ und $\text{Co}^{[83]}$. $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Mn}(\mu\text{-I})(\text{THF})]_2^{[80]}$ und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Yb}(\mu\text{-I})(\text{THF})]_2^{[84]}$ binden zusätzlich je ein THF-Molekül am Metall.

Für Cyclopentadienylnickeliodid-Komplexe wird in der Literatur lediglich der Komplex $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\mu\text{-I})]_2$ von *Jutzi und Mix* beschrieben.^[45] Der Komplex entsteht durch Umsetzung von $\text{C}_5\text{Me}_5\text{I}$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in THF bei 10 °C. Als Nebenprodukt entsteht $\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{CO})\text{I}$. Der Komplex wurde mittels Elementaranalyse, sowie ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Beschreibung als diamagnetisch stellte sich später als falsch heraus. Die Signale für die diamagnetischen Nebenprodukte wurden für die des Komplexes gehalten. *Köhler* führte für $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ ein Experiment durch um zu zeigen, dass es sich um einen paramagnetischen Komplex handelt.^[52]

Der Komplex $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-I})]_2$ (**11a**) sollte synthetisiert und charakterisiert werden. Eine Röntgenstrukturanalyse sollte Aufschluss über den Ni-Ni-Abstand im Vergleich zu $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**10a**) geben.



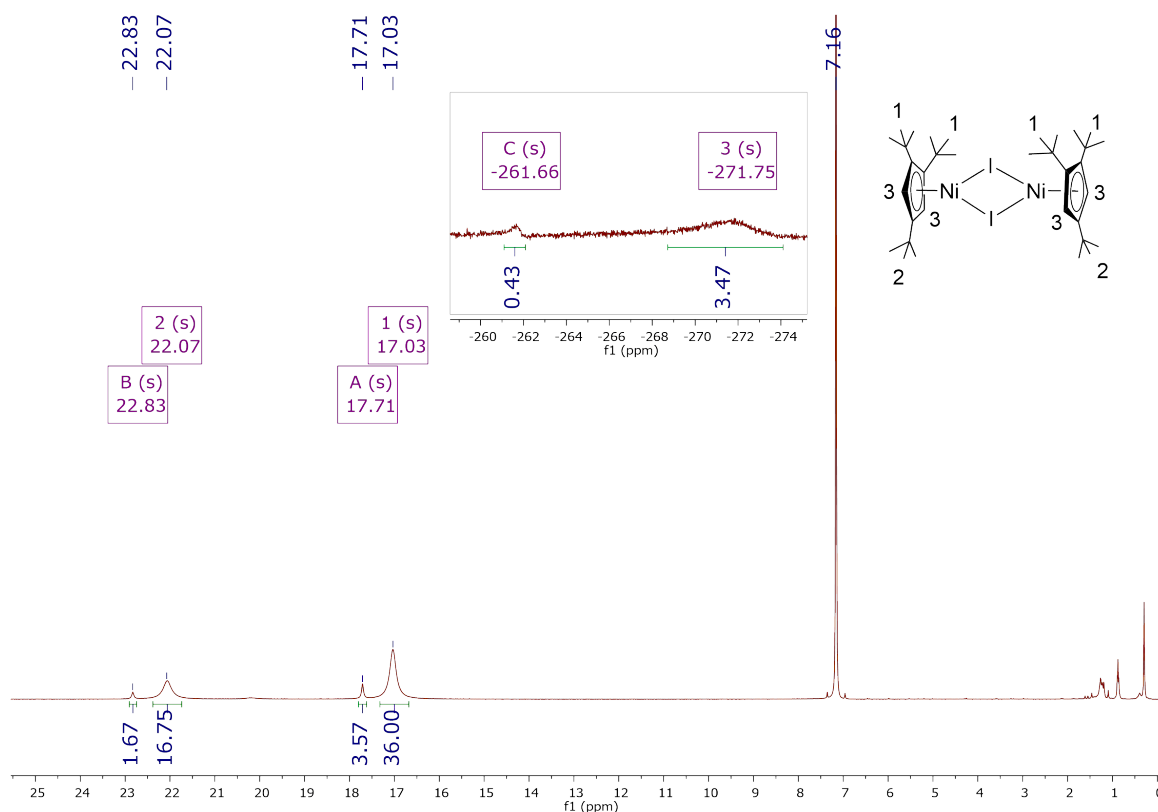
Schema 4.6.: Synthese von $\text{Bis}[(\mu\text{-iodido})(1,2,4\text{-tri-tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)}]$ (**11a**).

Bei der Umsetzung von Komplex **7a** mit zwei Äquivalenten Kupferiodid konnte nach zehn Minuten eine Farbänderung von violett nach rot beobachtet werden. Nach zwei Tagen wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Dabei konnte ein dunkelroter Feststoff erhalten werden, der bereits als Rohprodukt eine gute Elementaranalyse zeigte. Durch Umkristallisation bei -30 °C konnte Verbindung **11a** mit einer Ausbeute von 72 % erhalten werden. Die Elementaranalyse zeigt eine gute Reinheit (Tabelle 4.24). Komplex **11a** ist hydrolyse- und oxidationsempfindlich und verfärbt sich nach kurzer Lufteinwirkung von dunkelrot nach braun. Der Schmelzpunkt liegt bei 175 °C.

Tab. 4.24.: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-I})]_2$ (**11a**) ($M = 838.02$ g/mol).

$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{I}_2\text{Ni}_2$	C [%]	H [%]
Theoriewert	48.73	6.98
Messwert	49.11	6.93

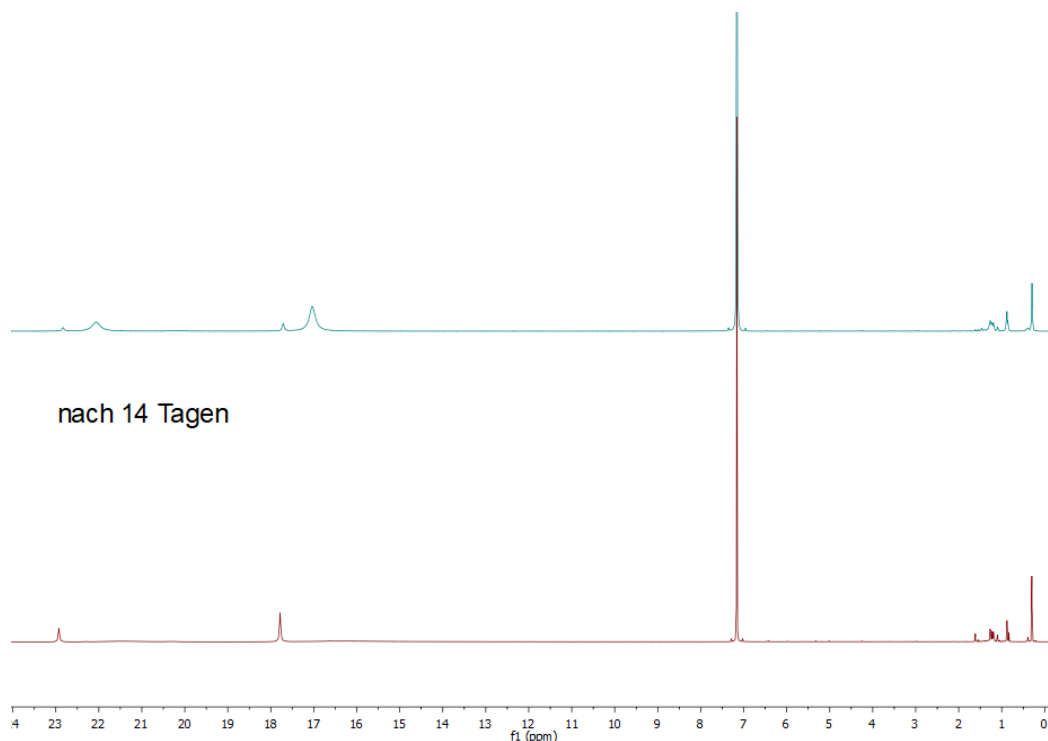
$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-I})]_2$ (**11a**) liegt, genau wie die Zweikernkomplexe $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**10a**), als paramagnetischer Komplex vor. Im ^1H -NMR-Spektrum können sechs breite Signale im Bereich von +40 bis -320 ppm detektiert werden (Abbildung 4.29, Tabelle 4.25). Die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen in 1,2-Position können bei 17.03 und die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppe in 4-Position bei 22.05 ppm detektiert werden. Die Protonen am Cyclopentadienylring können dem Signal bei -271.82 ppm zugeordnet werden. Neben diesen drei Signalen können im Integralverhältnis 1:2:0.2 (entspricht 18H:36H:4H) drei weitere Signale detektiert werden.

**Abb. 4.29.:** ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-I})]_2$ (**11a**) (400 MHz, C_6D_6 , 298 K).

Tab. 4.25.: ^1H -NMR-Daten von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-I})_2]$ (**11a**) (400 MHz, C_6D_6 , 298 K).

Verschiebung δ [ppm]	Integral	Halbwertsbreite $\Delta v_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
22.83	1.8H	15	br, H-B , $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
22.05	18H	81	br, H-2 , $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
17.71	3.6H	21	br, H-A , $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
17.03	36H	66	br, H-1 , $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
-261.69	0.4H	208	br, H-C , $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-Ring-H}$
-271.82	4H	1200	br, H-3 , $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-Ring-H}$

Wird die Lösung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-I})_2]$ (**11a**) in C_6D_6 14 Tage stehen gelassen, können die Signale bei 22.05, 17.03 und -271.82 ppm nicht mehr detektiert werden. Nur noch die Signale bei 22.93, 17.78 und -261.72 ppm. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei nicht. Die Lösung wurde nur einmal nach 14 Tagen vermessen, da die zeitliche Komponente keine Rolle spielte.

**Abb. 4.30.:** ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-I})_2]$ (**11a**) (400 MHz, C_6D_6 , 298 K).

Tab. 4.26.: Signale im ^1H -NMR bei der Synthese von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-I})]_2$ (**11a**) nach 14 d bei RT (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Integral	Halbwertsbreite $\Delta v_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
22.93	18H	20	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
17.78	36H	17	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
-261.72	4H	150	br, $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-Ring-H}$

Eine mögliche Erklärung wäre ein Gleichgewicht zwischen $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-I})]_2$ (**11a**) und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-I})]_3$. Entweder entsteht zunächst der Zweikernkomplex mit Spuren des Dreikernkomplexes, dessen Gleichgewicht in C_6D_6 dann auf der Seite des Dreikernkomplexes liegt oder der umgekehrte Fall liegt vor.

Da durch Verdampfen einer gesättigten Pentanlösung eine Kristallstruktur von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-I})]_2$ (**11a**) erhalten werden konnte, liegt die Vermutung nahe, dass zunächst **11a** als Hauptprodukt vorliegt.

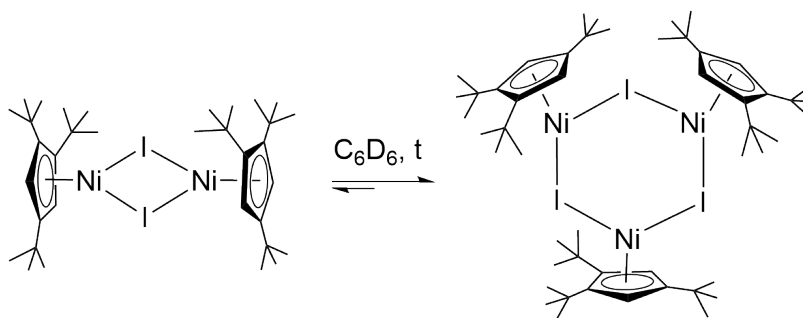


Abb. 4.31.: Vorschlag eines Gleichgewichts zwischen $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-I})]_2$ (**11a**) und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-I})]_3$ in C_6D_6 .

Ein weiteres Beispiel für solch ein Gleichgewicht liegt bei $[\text{Cp}^{\text{''}}\text{Ti}(\mu\text{-Br})_2]_2$ vor. Hier kann ein Gleichgewicht zwischen dem Zweikernkomplex und einem Dreikernkomplex beobachtet werden. Zunächst wird im ^1H -NMR-Spektrum nur $[\text{Cp}^{\text{''}}\text{Ti}(\mu\text{-Br})_2]_2$ detektiert. Nach jedem Kristallisationsversuch aus Pentan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ wird im ^1H -NMR-Spektrum mehr $[\text{Cp}^{\text{''}}\text{Ti}(\mu\text{-Br})_2]_3$ detektiert.^[85]

Das IR-Spektrum von Bis[(μ -iodido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**11b**) ist vergleichbar mit Bis[(μ -bromido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**1b**). Die Schwingungsbanden liegen lediglich bei leicht verschobenen Wellenzahlen vor. Im experimentellen Teil der Arbeit sind die genauen Wellenzahlen aufgeführt.

Für die Röntgenstrukturanalyse gelang es durch Eindunsten einer gesättigten Pentanlösung rote Einkristalle zu erhalten. Der Komplex **11a** kristallisiert in der primitiven Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle. Es handelt sich, wie erwartet, um einen Zweikernkomplex, in dem je ein $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Ligand über eine η^5 -Koordination an ein zweiwertiges Nickelkation koordiniert. Die Liganden sind dabei ekliptisch zueinander angeordnet (Abbildung 4.32). Die Metallzentren sind über zwei Iodidoanionen miteinander verbunden.

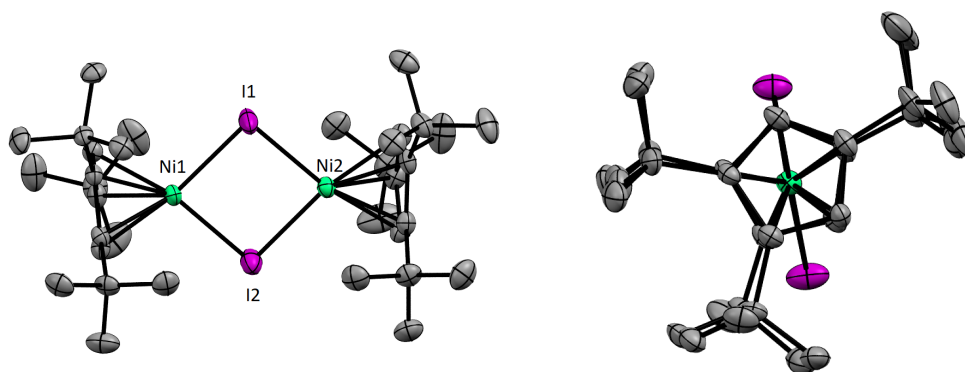


Abb. 4.32.: Festkörperstruktur von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-I})_2]$ (**11a**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Die Größe des alkylierten Cyclopentadienylliganden in Bezug auf die Iodide kann am Kalottenmodell der Verbindung **11a** veranschaulicht werden (Abbildung 4.33).

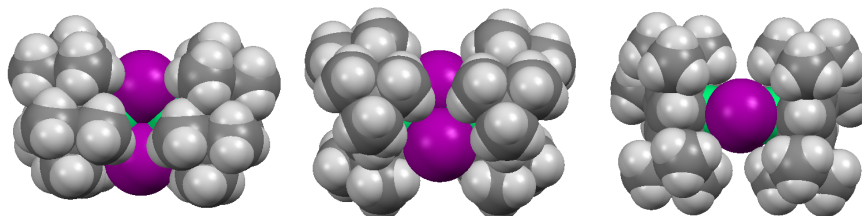


Abb. 4.33.: Festkörperstruktur von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})(\mu\text{-I})_2]$ (**11a**) als Kalottenmodell.

Die Nickelatome liegen 3.615 Å voneinander entfernt. Die Cyclopentadienylcentroide haben einen Abstand von 1.789 bzw. 1.791 Å von den Nickelzentren. Der I-I-Abstand beträgt 3.615 Å. Die Ni-I-Ni- bzw. I-Ni-I-Bindungswinkel betragen zwischen 88-92°. Der Ni₂I₂-Vierring ist genau wie im Komplex [(Cp^{'''}Ni)(μ-Br)]₂ (**1a**) und [(Cp^{'''}Ni)(μ-Cl)]₂ (**10a**) planar. Weitere Abstände und Winkel sind in Tabelle 4.27 zusammengefasst.

Tab. 4.27.: Ausgewählte Abstände und Winkel von [Cp^{'''}Ni(μ-Cl)]₂ (**10a**), [Cp^{'''}Ni(μ-Br)]₂ (**1a**) und [Cp^{'''}Ni(μ-I)]₂ (**11a**) im Vergleich.

Bindung	[Cp ^{'''} Ni(μ-Cl)] ₂ (10a)	[Cp ^{'''} Ni(μ-Br)] ₂ (1a)	[Cp ^{'''} Ni(μ-I)] ₂ (11a)
Cp _{cent} -Ni1 [Å]	1.789	1.787	1.789
Cp _{cent} -Ni2 [Å]	1.790	1.787	1.791
Ni1...Ni2 [Å]	3.297	3.445(3)	3.615
X1...X2 [Å]	3.209	3.423(1)	3.757
Ni1-X1 [Å]	2.3029(13)	2.4334(9)	2.5925(9)
Ni1-X2 [Å]	2.3070(13)	2.4303(9)	2.6266(9)
Ni2-X1 [Å]	2.3177(13)	2.4428(9)	2.5899(9)
Ni2-X2 [Å]	2.2742(13)	2.4075(9)	2.6188(9)
Winkel	[Cp ^{'''} Ni(μ-Cl)] ₂ (10a)	[Cp ^{'''} Ni(μ-Br)] ₂ (1a)	[Cp ^{'''} Ni(μ-I)] ₂ (11a)
Ni1-X1-Ni2 [°]	91.05(5)	89.92(3)	88.45(3)
Ni1-X2-Ni2 [°]	92.05(5)	90.82(3)	87.12(3)
X1-Ni1-X2 [°]	88.23(5)	89.47(3)	92.08(3)
X1-Ni2-X2 [°]	88.66(5)	89.79(3)	92.32(3)

Der Ni-Ni-Abstand ist um 0.32 Å größer verglichen mit [Cp^{'''}Ni(μ-Cl)]₂ (**10a**) und um 0.17 Å größer verglichen mit [Cp^{'''}Ni(μ-Br)]₂ (**1a**). Der X-X-Abstand ist um 0.55 bzw. 0.334 Å größer. Beides lässt sich auf die größeren Iodidoanionen zurückführen.

4.2.2.4. $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-I})]_2$ (**11b**)

Analog zu Bis[(μ -iodido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**11a**) sollte Bis[(μ -iodido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**11b**) synthetisiert werden.

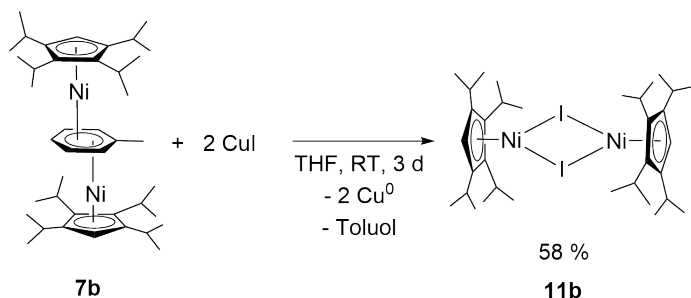


Abb. 4.34.: Synthese von Bis[(μ -iodido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**11b**).

Zu einer violetten Lösung von **7b** in THF wurden zwei Äquivalente Kupferiodid dazugegeben und drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum und der Extraktion mit Pentan konnte ein dunkelbrauner Feststoff erhalten werden. Dieser konnte nach Umkristallisation bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus Pentan als dunkelbrauner, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 58 % erhalten werden. Die Elementaranalyse zeigt die gute Reinheit von **11b** (Tabelle 4.28). Der Schmelzpunkt von **11b** liegt zwischen 150 und $152\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tab. 4.28.: Elementaranalyse von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-I})]_2$ (**11b**) ($M = 838.02\text{ g/mol}$).

$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{I}_2\text{Ni}_2$	C [%]	H [%]
Theoriewert	48.73	6.98
Messwert	48.92	6.92

Der Hydrolyse- und Oxidationsempfindliche Komplex $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-I})]_2$ (**11b**) färbt sich nach Luftkontakt von dunkelbraun nach dunkelrot.



Abb. 4.35.: $[^4\text{CpNi}(\mu\text{-I})_2]$ (**11b**) gelöst in C_6D_6 (links), $[^4\text{CpNi}(\mu\text{-I})_2]$ (**11b**) gelöst in C_6D_6 nach kurzer Lufteinwirkung (rechts).

Im ^1H -NMR-Spektrum von $[^4\text{CpNi}(\mu\text{-I})_2]$ (**11b**) können neben einer diamagnetischen Verunreinigung im Bereich von +40 bis -320 ppm sechs breite Signale beobachtet werden (Abbildung 4.36, Tabelle 4.29). Es handelt sich bei **11b** um einen paramagnetischen Komplex. Die Signale bei 22.43, 19.76, 16.07, 11.06 und 8.77 ppm können nicht weiter zugeordnet werden, da kein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen werden kann. Das Signal bei 31.32 ppm zeigt eine sehr geringe Intensität. Unklar ist, ob es sich dabei um ein Signal für ein Nebenprodukt handelt. Lediglich das Signal bei -158.13 ppm kann den Ringprotonen des Cyclopentadienylliganden zugeordnet werden. Das Spektrum von **11b** zeigt keine Hinweise auf einen Dreikernkomplex, wie es bei dem Cp''' -Derivat **11a** der Fall ist.

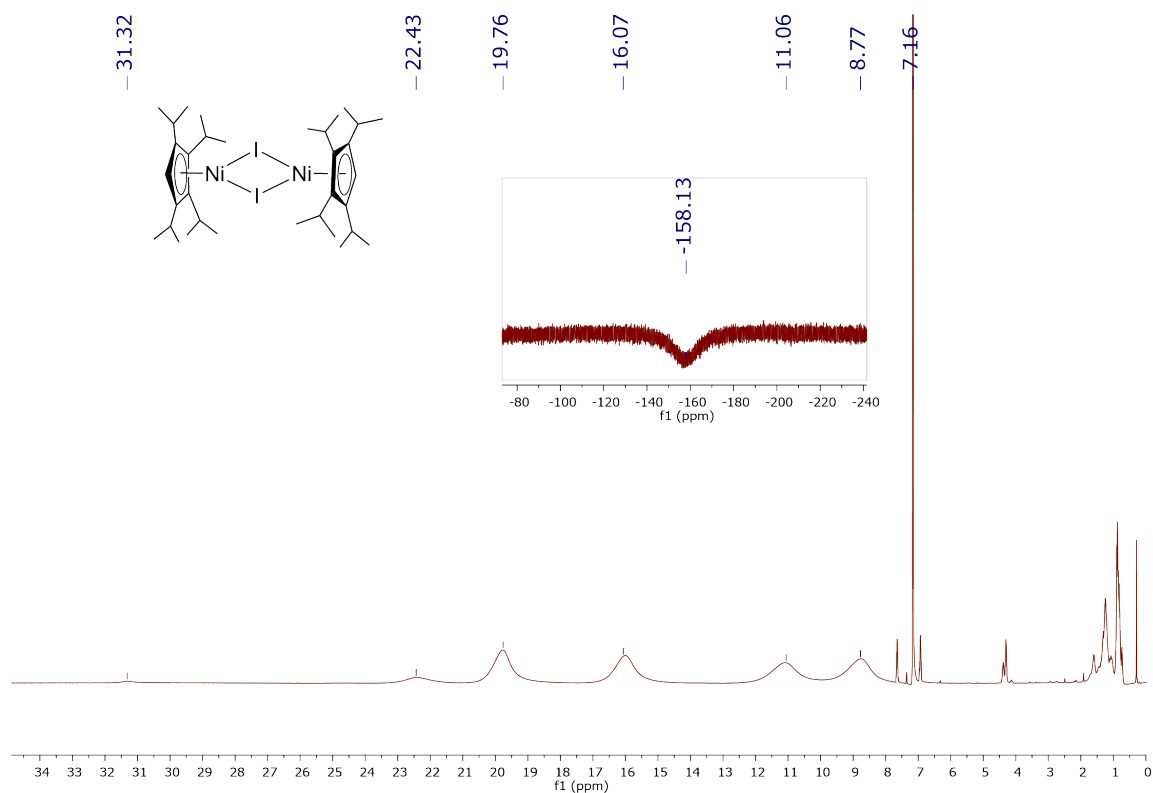


Abb. 4.36.: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-I})]_2$ (**11b**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 4.29.: ^1H -NMR-Daten von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-I})]_2$ (**11b**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung	Halbwertsbreite	Zuordnung
δ [ppm]	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	
31.32	140	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
22.43	279	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
19.76	201	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
16.07	238	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
11.06	345	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
8.77	316	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
-158.13	4547*	br, $^4\text{Cp-Ring-H}$

* = Halbwertsbreite aus dem Negativen bestimmt ohne Phasenkorrektur.

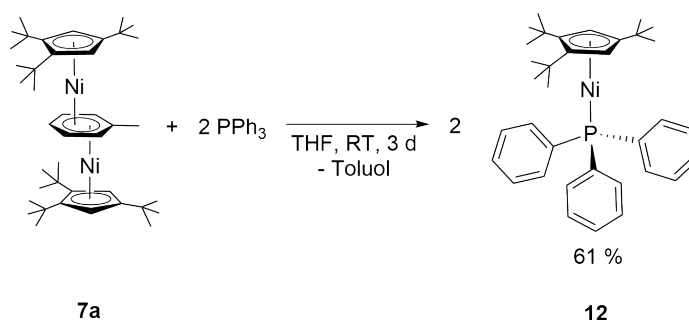
Das IR-Spektrum von Bis[(μ -iodido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**11b**) ist vergleichbar mit dem Bromidderivat **1b**. Die Schwingungsbanden liegen lediglich bei leicht verschobenen Wellenzahlen vor. Im experimentellen Teil der Arbeit sind die genauen Wellenzahlen aufgeführt.

Auf eine Röntgenstrukturanalyse wurde verzichtet, da eine Kristallstruktur von Bis[(μ -iodido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**10a**) erhalten werden konnte.

4.2.3. Reaktion von [(Cp^{'''}Ni)₂($\mu,\eta^3:\eta^3$ -Toluol)] mit PPh₃ zu [Cp^{'''}Ni(PPh₃)] (**12**)

Durch elektrochemische Reduktion von CpNi(PR₃)₂⁺ und CpNi(PR₃)Cl (R= Bu oder Ph) gelang es *Amatore et al.* den 17 VE-Ni(I)-Komplex CpNi(PR₃) (R= Bu oder Ph) zu erzeugen.^[86] Der paramagnetische Komplex wird als instabil bezeichnet und zersetzt sich innerhalb von 0.01-1 s in einer Disproportionierung zu Cp₂Ni und einer unbekannten Nickelspezies. Aus diesem Grund gelang noch keine genauere Charakterisierung dieses Komplexes. Weitere Vertreter der Form [CpNiPR₃] konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

Ausgehend von [(Cp^{'''}Ni)₂($\mu,\eta^3:\eta^3$ -Toluol)] (**7a**) sollte versucht werden [Cp^{'''}Ni(PPh₃)] (**12**) zu synthetisieren, wobei das verbrückende Toluoldianion zwei Elektronen abgibt und die Nickelkationen reduziert werden. Die Struktur von **12** soll durch eine Kristallstrukturanalyse aufgeklärt werden.



Schema 4.7.: Synthese von [(1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)nickel(I)] (**12**).

Zu einer violetten Lösung von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) in THF wurden zwei Äquivalente Triphenylphosphan dazugegeben. Dabei verfärbte sich das Reaktionsgemisch innerhalb von einer Minute von violett nach rot. Nach einer Reaktionszeit von drei Tagen wurde das Lösungsmittel entfernt und der ölige Rückstand in wenig Pentan aufgenommen. Durch Umkristallisation bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus Pentan konnte ein orangefarbener, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 61 % erhalten werden. Die Elementaranalyse bestätigt die erfolgreiche Synthese von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{PPh}_3)]$ (**12**) (Tabelle 4.30). Der Schmelzpunkt beträgt $122\text{--}124\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tab. 4.30.: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{PPh}_3)]$ (**12**) ($M = 554.39\text{ g/mol}$).

$\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{NiP}$	C [%]	H [%]
Theoriewert	75.83	8.00
Messwert	75.89	7.90

$[(1,2,4\text{-Tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl})(\text{triphenylphosphan})\text{nickel(I)}]$ (**12**) ist sehr oxidations- und hydrolyseempfindlich und ändert nach kurzzeitiger Lufteinwirkung seine Farbe von orange nach grün (Abbildung 4.37).

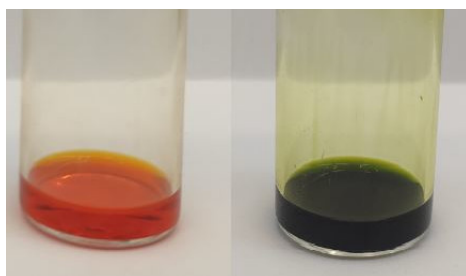


Abb. 4.37.: $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{PPh}_3)]$ (**12**) in Pentan unter Argonatmosphäre (links), $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{PPh}_3)]$ (**12**) in Pentan nach kurzzeitigem Luftkontakt (rechts).

Der paramagnetische Komplex **12** zeigt im ^1H -NMR-Spektrum im Bereich von +40 bis -320 ppm sechs breite Signale, die dem Komplex zugeordnet werden können (Abbildung 4.38, Tabelle 4.31). Neben diamagnetischen Verunreinigungen werden drei Signale beobachtet, die bereits im Edukt $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) für das Nebenprodukt $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu\text{-OH})]_2$ detektiert werden konnten.

Das Signal für die Protonen der benachbarten *tert*-Butyl-Gruppen tritt bei 9.89 ppm in Resonanz und bei 6.64 ppm die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppe in 4-Position. Die beiden Resonanzsignale liegen in einem Integralverhältnis von 2:1 zueinander. Das Signal der Protonen am Fünfring kann bei -51.84 ppm beobachtet werden. Bei einer Verschiebung von 9.27, 5.45 und 5.08 ppm mit einem Integral von 6, 5 und 4 können die Protonen der aromatischen Sechsringe detektiert werden. Dabei kann keine genauere Zuordnung zur Position der Protonen erfolgen.

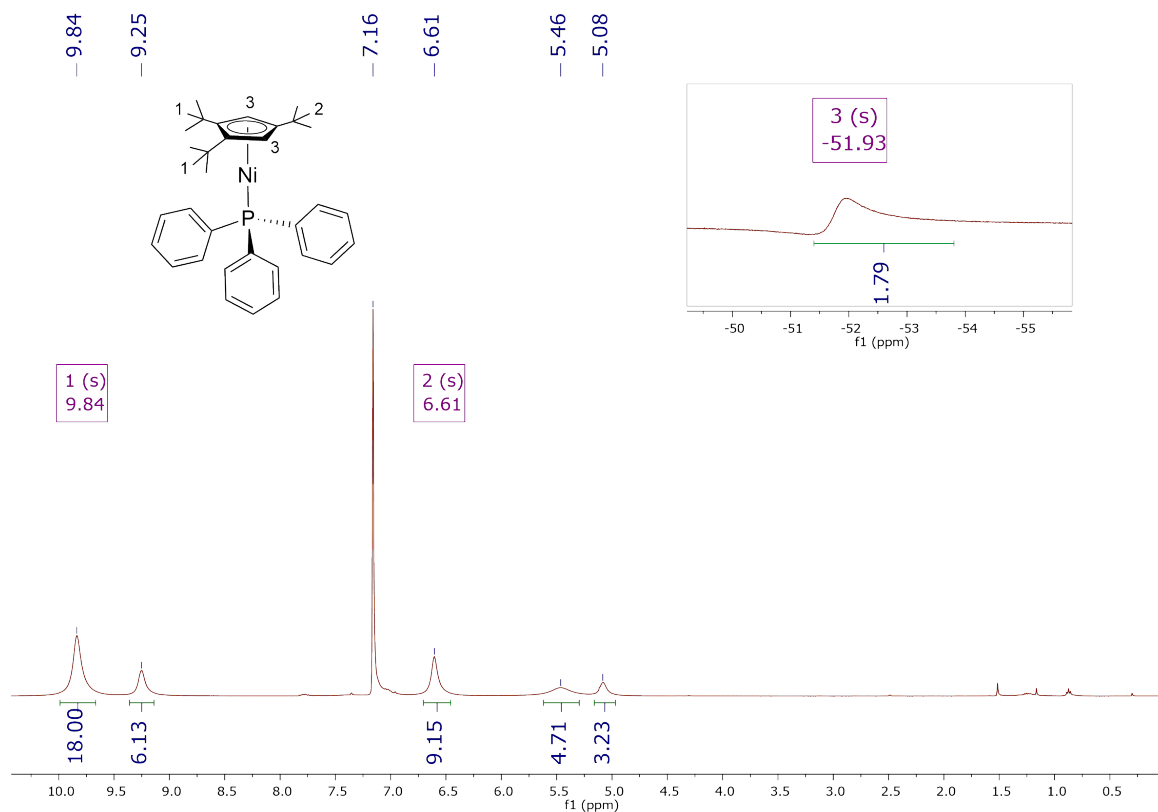


Abb. 4.38.: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\text{PPh}_3)]$ (**12**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 4.31.: ^1H -NMR-Daten von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{PPh}_3)]$ (**12**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung	Integral	Halbwertsbreite	Zuordnung
δ [ppm]		$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	
9.84	18H	35	br, H-1 , $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
9.25	6H	25	br, PPh ₃
6.61	9H	27	br, H-2 , $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
5.46	5H	85	br, PPh ₃
5.08	4H	30	br, PPh ₃
-51.93	2H	209*	br, H-3 , $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-Ring-H}$

* = Für die Bestimmung der HWB wurde eine Phasenkorrektur durchgeführt.

Das IR-Spektrum von Verbindung **12** zeigt Schwingungsbanden des alkylierten Cyclopentadienylliganden. Die Wellenzahlen der Banden sind leicht verschoben zu $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ (**1a**) (Tabelle 3.5). Weitere Banden können eindeutig dem Triphenylphosphanliganden zugeordnet werden. Die Schwingungsbanden bei 3072 und 3055 cm^{-1} entsprechen den aromatischen C-H-Valenzschwingungen.^[53] Im Bereich von 2000-1800 cm^{-1} werden mit einer geringen Intensität die Ober- und Kombinationschwingungen der Aromaten detektiert.^[53] Die Bande bei 1436 cm^{-1} ist charakteristisch für die P-Phenyl-Schwingung.^[53] Die H-Deformationsschwingung (out of plane), die auf fünf benachbarte H-Atome eines Aromaten hindeutet, kann bei 743 cm^{-1} detektiert werden und die Ringdeformationsschwingung, die ebenfalls auf einen monosubstituierten Aromaten hindeutet, bei 693 cm^{-1} .^[53] Die genauen Wellenzahlen der Banden für Verbindung **12** und deren Intensitäten sind im experimentellen Teil aufgeführt.

Verbindung **12** wurde mit Kaliumbromid in der Glovebox verrieben und in ein Presswerkzeug überführt. Direkt nach dem Pressen wurde beobachtet, dass der KBr-Pressling sich teilweise verfärbt hatte (Abbildung 4.39). Die Messung wurde wiederholt, und auch beim zweiten Pressling konnte eine teilweise Verfärbung von orange nach grün beobachtet werden.



Abb. 4.39.: KBr-Pressling von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{PPh}_3)]$ (**12**) im KBr-Presslinghalter.

Die Infrarotstrahlung wurde zweimal durch eine grüne und einmal durch eine orangefarbene Zone des KBr-Presslings geführt. Da die IR-Spektren sich nicht unterscheiden (Abbildung 4.40) könnte dies als Hinweis auf die Ausbildung unterschiedlicher Phasen beim Pressen ohne eine chemische Veränderung der Moleküle interpretiert werden. In der Literatur wird für Stoffe, die ihre Farbe durch Druck ändern der Begriff Piezochromie gefunden. Dieser Effekt ist bereits seit Anfang des 19. Jahrhunderts bekannt und wurde erstmals an Dehydrodianthron beobachtet.^[87]

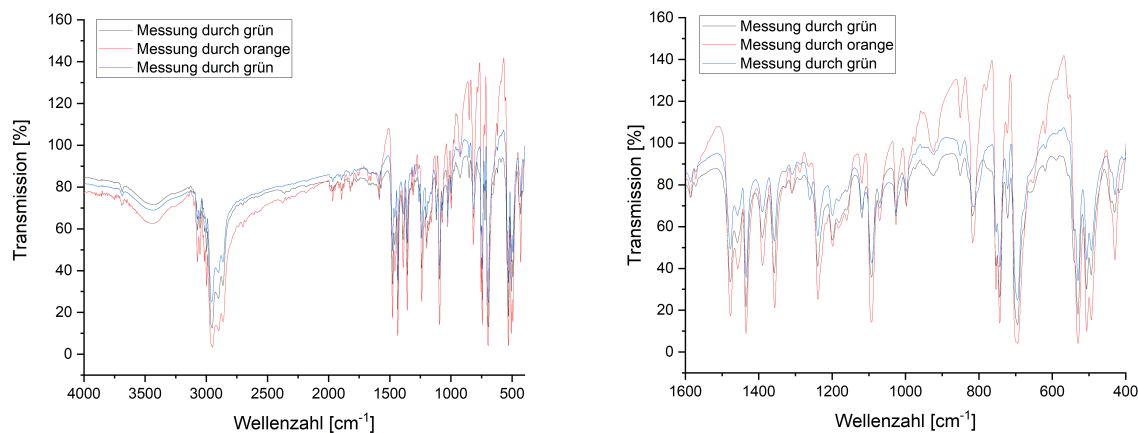


Abb. 4.40.: Drei unabhängige Messungen von Komplex **12**. Links von 4000-500 cm^{-1} und rechts von 1600-400 cm^{-1} .

Um die Verfärbung des KBr-Presslings durch Lufteinwirkung auszuschließen wurde die Messung durch eine grüne Stelle des Presslings nach einem und nach vier Tagen an der Luft wiederholt. Hier zeigen sich Änderungen der Banden (Abbildung 4.41).

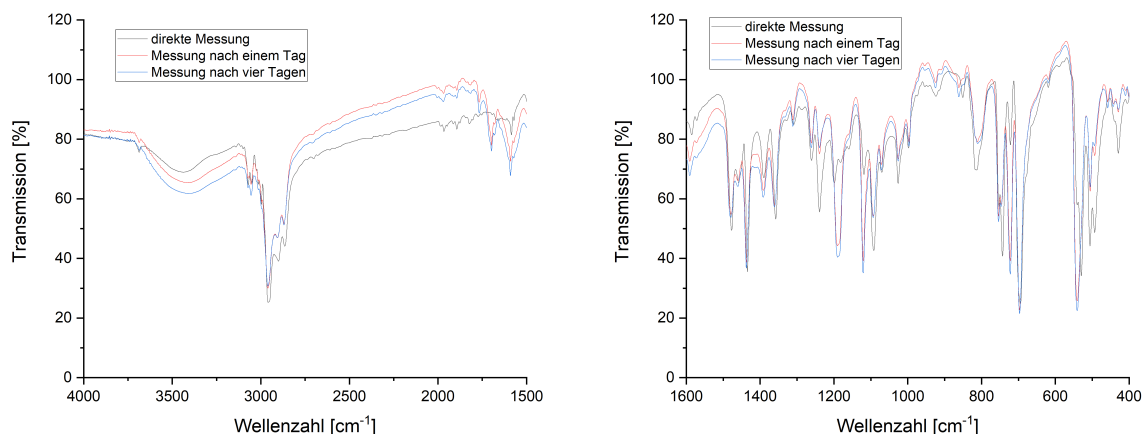


Abb. 4.41.: Direkte Messung, Messung nach einem Tag und Messung nach vier Tagen von Komplex **12**. Links von 4000-1500 cm^{-1} und rechts von 1600-400 cm^{-1} .

Bei einer Temperatur von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten aus Pentan orangefarbene Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Am Nickelzentrum befinden sich lediglich ein Cyclopentadienylanion und ein neutraler Triphenylphosphanligand (Abbildung 4.42). Dies erklärt auch den paramagnetischen Charakter von Komplex **12**, da das Nickelkation einfach positiv geladen vorliegt. Der $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Ligand ist über eine η^5 -Koordination an das Nickel(I)-Kation gebunden. Die Verbindung **12** kristallisiert in der primitiven Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ mit acht symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle.

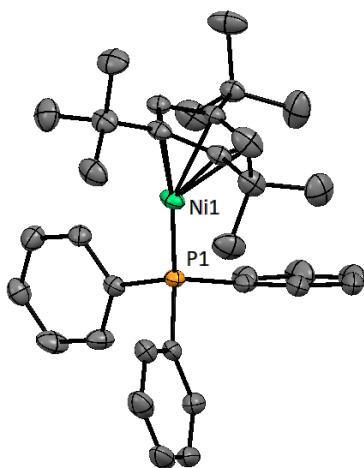


Abb. 4.42.: Festkörperstruktur von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{PPh}_3)]$ (**12**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni}$ -Abstand beträgt 1.762 Å und der Abstand vom Metallzentrum zum Phosphor 2.142 Å. Der $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1-P1}$ -Winkel liegt bei 153.68°. Weitere Abstände sind in Tabelle 4.32 aufgeführt. Bei der Betrachtung des Komplexes **12** entlang der Ni-P-Achse, kann beobachtet werden, dass sich die Phenylreste des Triphenylphosphanliganden zwischen den *tert*-Butyl-Gruppen anordnen (Abbildung 4.43). Der Cyclopentadienyl-ligand und die Triphenylphosphanliganden schirmen das Metall fast vollständig ab (Abbildung 4.44).

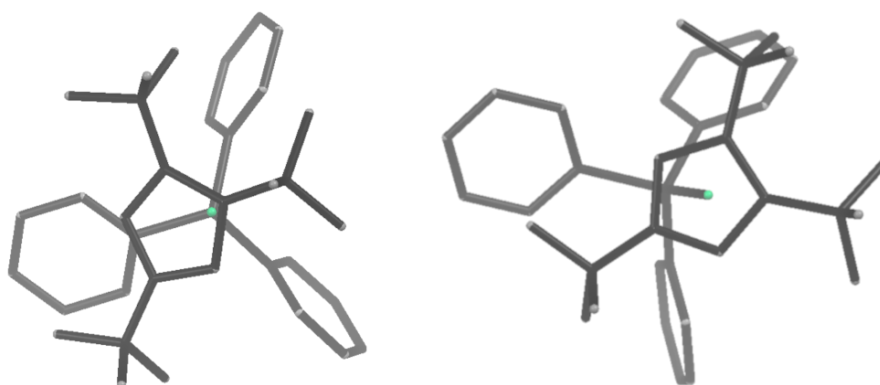


Abb. 4.43.: Festkörperstruktur von $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\text{PPh}_3)]$ (**12**) als capped-sticks-Modell mit Tiefenvorgabe (links: Blick auf die Ni-P-Achse, rechts: Blick auf die $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni}$ -Achse). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

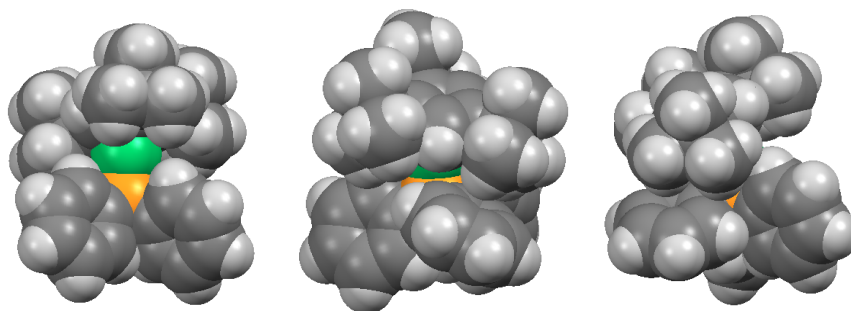


Abb. 4.44.: Festkörperstruktur von $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\text{PPh}_3)]$ (**12**) als Kalottenmodell.

Tab. 4.32.: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{PPh}_3)]$ (**12**).

$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{PPh}_3)]$ (12)	
Bindung	Abstand [Å]
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1}$	1.762
Ni1-P1	2.1424(5)
P1-C(9)	1.8374(17)
P1-C(18)	1.8309(17)
P1-C(27)	1.8220(18)
Winkel	Größe [°]
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1-P1}$	153.68

Verglichen mit den Ni(II)-Komplexen $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$ (**18**) und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}(\text{PPh}_3)]$ [38] ist der $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni}$ -Abstand um 0.01-0.016 Å kürzer, was auf die niedrigere Koordinationszahl zurückzuführen sein könnte. Zum Vergleich hat der 17 VE-Komplex $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**13**) einen Abstand von 1.805 bzw. fehlgeordnet 1.776 Å. Der 17 VE-Komplex $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14b**) hat einen Abstand von 1.757 Å und der 19 VE-Komplex $[\text{CpNi}(\text{bipy})]$ einen $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni}$ -Abstand von 1.844 Å.

Der Abstand vom Nickelzentrum zum Phosphor ist um 0.039-0.043 Å kürzer als in $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$ (**18**) und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}(\text{PPh}_3)]$ [38].

Der $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1-P1}$ -Winkel ist im Komplex **12** weniger stark geneigt, als bei $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}(\text{PPh}_3)]$ [38], was auf das fehlende Halogenid zurückzuführen sein kann.

Tab. 4.33.: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}(\text{PPh}_3)]$ [38] und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$ (**18**).

	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}(\text{PPh}_3)]$ [38]	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$ (18)
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1}$ [Å]	1.795*	1.772
Ni1-P1 [Å]	2.185	2.1817(5)
Ni1-X1 [Å]	2.313*	2.1873(5)
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1-P1}$ [°]	141.27*	137.90
P1-Ni1-X [°]	93.31*	92.645(19)

* = Ermittelt aus dem .cif-File der Verbindung

4.2.4. Reaktion von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ mit IiPr_2Me_2 zu $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**13**)

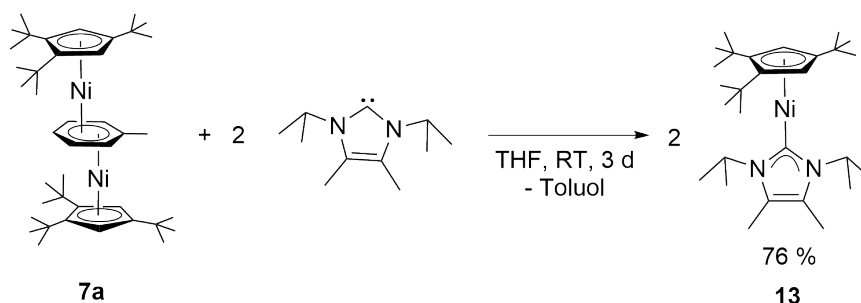
Durch Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{Ar}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ ($\text{Cp}^{\text{Ar}} = \text{C}_5(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Et})_5$) mit zwei Äquivalenten Kaliumgraphit in Benzol oder Toluol konnten *Wolf et al.* eine grüne Lösung erhalten, die nur NMR-spektroskopisch in C_6D_6 untersucht werden konnte. Neben einem diamagnetischen Komplex wurden im ^1H -NMR-Spektrum Signale des paramagnetischen Nickelhydridkomplexes $[\text{Cp}^{\text{Ar}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ gefunden. Anhand der NMR-Daten kann für den diamagnetischen Komplex ausgeschlossen werden, dass es sich um $[\text{Cp}^{\text{Ar}}\text{Ni}(\text{C}_6\text{D}_6)]$ oder $[(\text{Cp}^{\text{Ar}}\text{Ni})_2(\mu\text{-C}_6\text{D}_6)]$ handelt. Kristallisationsversuche scheiterten, aufgrund der hohen Empfindlichkeit des Komplexes. Am wahrscheinlichsten erscheint die Annahme, dass es sich um ein Dimer oder Oligomer der Form $[\text{Cp}^{\text{Ar}}\text{Ni}]_n$ $n \geq 2$ handelt.^[15]

Durch Zugabe von IPr oder IiPr_2Me_2 zur grünen Lösung können die paramagnetischen Nickelkomplexe $[\text{Cp}^{\text{Ar}}\text{Ni}(\text{IPr})]$ und $[\text{Cp}^{\text{Ar}}\text{Ni}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ erhalten und vollständig charakterisiert werden.^[15]

$\text{CpNi}(\text{NHC})$ -Komplexe können auch durch Reduktion von $[\text{CpNi}(\text{NHC})\text{X}]$ mit KC_8 erhalten werden^[13,14] oder durch Umsetzung von $[(\text{NHC})\text{Ni}(\mu\text{-Cl})]_2$ mit zwei Äquivalenten NaCp .^[12]

Die Umsetzung von $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu, \eta^4:\eta^4\text{-Toluol})]$ mit dem NHC-Ligand IPr führt zum 16 VE Komplex $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{IPr})$. Der Komplex wird in Toluol bei Raumtemperatur erhalten und wurde vollständig charakterisiert.^[88]

Die Synthese von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{PPh}_3)]$ (**12**) zeigte bereits, dass $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) als Ni(I)-Quelle dient. In diesem Versuch soll IiPr_2Me_2 an ein $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}$ -Fragment substituiert werden.



Schema 4.8.: Synthese von $[(1,2,4\text{-Tri-tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{-}(1,3\text{-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden})\text{nickel(I)}]$ (**13**).

Die Synthese erfolgte ausgehend von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) durch Reaktion mit IiPr_2Me_2 in THF bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von IiPr_2Me_2 konnte eine direkte Farbänderung von violett nach rot und anschließend braun beobachtet werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aus Pentan konnte der Komplex $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**13**) als gelber, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 76 % erhalten werden. Die gute Reinheit wird durch die Elementaranalyse bestätigt (Tabelle 4.34). Der Schmelzpunkt beträgt $172\text{ }^\circ\text{C}$.

Tab. 4.34.: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**13**) ($M = 472.40\text{ g/mol}$).

$\text{C}_{28}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{Ni}$	C [%]	H [%]	N [%]
Theoriewert	71.19	10.46	5.93
Messwert	71.06	10.18	5.99

$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**13**) ist sehr hydrolyse- und oxidationsempfindlich und ändert bereits nach kurzer Lufteinwirkung seine Farbe von gelb nach dunkelgrün.

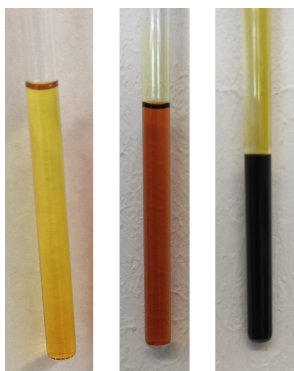


Abb. 4.45.: $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**13**) in C_6D_6 unter Argonatmosphäre in niedriger Konzentration (links), $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**13**) in C_6D_6 unter Argonatmosphäre in höherer Konzentration (mitte), $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**13**) in C_6D_6 nach kurzzeitigem Luftkontakt (rechts).

Der paramagnetische 17 VE-Komplex **13** zeigt im Bereich von $+40$ bis -320 ppm sechs breite Signale (Abbildung 4.46, Tabelle 4.35). Neben diamagnetischen Verunreinigungen werden drei Signale beobachtet, die bereits im Edukt $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) für das Nebenprodukt $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-OH})]_2$ detektiert werden konnten.

Das Signal für die Protonen der benachbarten *tert*-Butyl-Gruppen tritt bei 4.17 ppm in Resonanz und bei 2.31 ppm die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppe in 4-Position. Die

beiden Resonanzsignale liegen in einem Integralverhältnis von 2:1 zueinander. Das Signal der Protonen am Fünfring kann bei -73 ppm beobachtet werden. Bei einer Verschiebung von 7.51 ppm können die Protonen der Methylgruppe des NHC-Liganden detektiert werden. Die Protonen der Methylgruppe der Isopropylsubstituenten des NHC-Liganden treten bei 4.47 ppm in Resonanz. Die Verschiebung bei -35.63 ppm kann den zwei Methinprotonen zugeordnet werden. Die Zuordnung erfolgte anhand der Integrale. Das Signal der Ringprotonen und der Methinprotonen wurde auch anhand der NMR-Daten von $[\text{Cp}^{\text{Ar}}\text{Ni}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ zugeordnet.^[15]

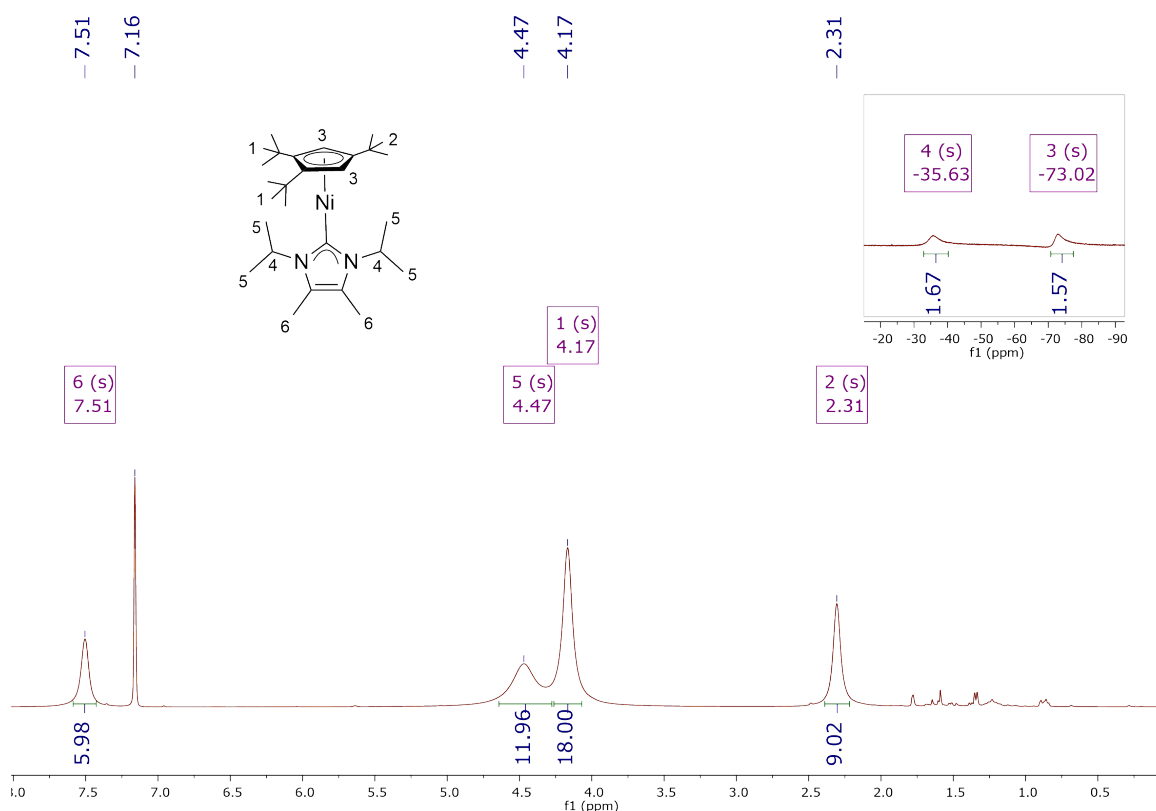


Abb. 4.46.: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**13**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 4.35.: ^1H -NMR-Daten von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**13**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Integral	Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
7.51	6H	23	br, H-6 , $\text{IiPr}_2\text{Me}_2\text{-CH}_3$
4.47	12H	77	br, H-5 , $\text{IiPr}_2\text{Me}_2\text{-CH(CH}_3)_2$
4.17	18H	30	br, H-1 , $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C(CH}_3)_3$
2.31	9H	23	br, H-2 , $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C(CH}_3)_3$
-35.63	2H	1317	br, H-4 , $\text{IiPr}_2\text{Me}_2\text{-CH(CH}_3)_2$
-73.02	2H	1035*	br, H-3 , $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-Ring-H}$

* = Für die Bestimmung der HWB wurde eine Phasenkorrektur durchgeführt.

Das IR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**13**) ähnelt dem IR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ (**1a**) (siehe Kapitel 3.3.1). Die genauen Wellenzahlen sind im experimentellen Teil zu finden.

Kleine, gelbe Einkristalle konnten bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden und mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Am Nickelzentrum koordinieren ein $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Ligand und ein neutrales *N*-Heterocyclisches Carben (Abbildung 4.47). Dies führt zu einem paramagnetischen 17 VE-Komplex mit einem Ni(I)-Kation. Die Verbindung **13** kristallisiert in der primitiven Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ mit vier symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle. Der Komplex ist sowohl im Cylopentadienylliganden als auch im Carben fehlgeordnet.

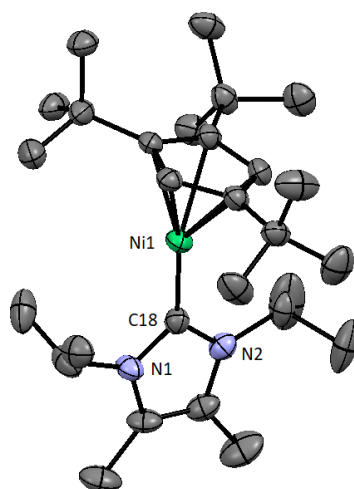


Abb. 4.47.: Festkörperstruktur von $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**13**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Fehlordenungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni}$ -Abstand beträgt 1.805 Å. Die Bindung vom Nickel zum Kohlenstoff des Carbens liegt bei 1.904 Å. Der Winkel zwischen Cp_{cent} , Nickel und dem Kohlenstoffatom des Carbens beträgt 164.18°. Die Ni1-C18-N1 und Ni1-C18-N2 -Winkel liegen bei 129.2 bzw. 127.6°. Weitere Abstände und Winkel sind in Tabelle 4.36 aufgelistet. Das capped-sticks-Modell zeigt die Anordnung der Isopropylgruppen des NHC-Liganden zwischen den *tert*-Butyl-Gruppen (Abbildung 4.48). Das Kalottenmodell zeigt die gute Abschirmung des Metallzentrums (Abbildung 4.49).

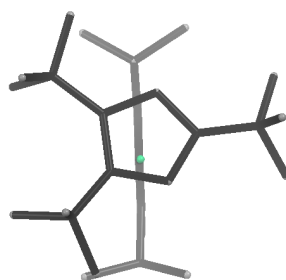


Abb. 4.48.: Festkörperstruktur von $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**13**) als capped-sticks-Modell mit Tiefenvorgabe (Blick auf die Ni-C18-Achse). Wasserstoffatome und Fehlordenungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

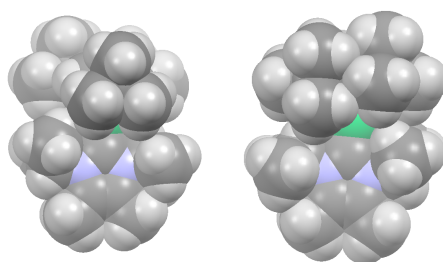


Abb. 4.49.: Festkörperstruktur von $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**13**) als Kalottenmodell.

Tab. 4.36.: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**13**).

$[\text{Cp}''' \text{Ni}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (13)			
Bindung	Abstand [Å]	Winkel	Größe [°]
$\text{Cp}_{cent}\text{-Ni1}$	1.805 [1.776]	$\text{Cp}_{cent}\text{-Ni1-C18}$	164.18 [161.72]
Ni1-C18	1.904(4) [1.926(14)]	Ni1-C18-N1	129.2(3) [127.1(11)]
C18-N1	1.359(4) [1.371(13)]	Ni1-C18-N2	127.6(3) [126.5(11)]
C18-N2	1.358(4) [1.375(13)]	N1-C18-N2	103.1(3) [106.3(10)]

Verglichen mit $[\text{Cp}^{\text{Ar}} \text{Ni}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]^{[15]}$ ($\text{Cp}^{\text{Ar}} = \text{C}_5(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Et})_5$) liegen die Bindungslängen und Winkel im selben Bereich. Für die Ni(I)-Komplexe $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\text{PPh}_3)]$ (**12**) und $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14b**) werden für den $\text{Cp}_{cent}\text{-Ni}$ -Abstand deutlich kürzere Abstände von 1.762 bzw. 1.757 Å beobachtet.

Tab. 4.37.: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{Cp}^{\text{Ar}} \text{Ni}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]^{[15]}$
($\text{Cp}^{\text{Ar}} = \text{C}_5(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Et})_5$).

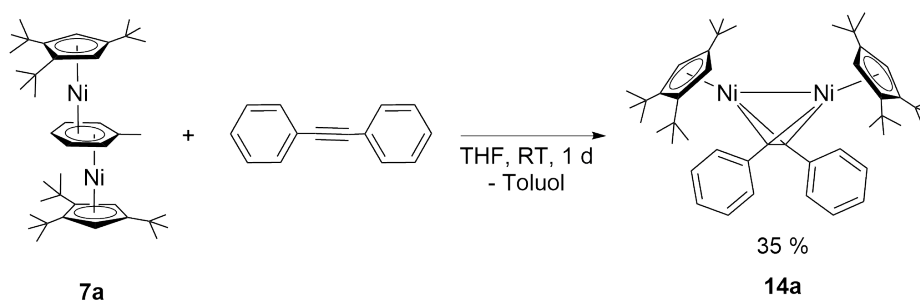
$[\text{Cp}^{\text{Ar}} \text{Ni}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]^{[15]}$			
Bindung	Abstand [Å]	Winkel	Größe [°]
$\text{Cp}_{cent}\text{-Ni1}$	1.793(1) [1.797(1)]	$\text{Cp}_{cent}\text{-Ni1-C}_{Carben}$	168.932(1) [163.718(1)]
Ni1-C_{Carben}	1.910(2) [1.911(2)]	$\text{Ni1-C}_{Carben}\text{-N1}$	125.7(1) [127.4(2)]
		$\text{Ni1-C}_{Carben}\text{-N2}$	129.6(1) [127.9(2)]

4.2.5. Reaktion von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ mit Diphenylacetylen

4.2.5.1. $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14a**)

Erste Erwähnungen von Cyclopentadienylnickel-Acetylen Komplexen finden sich in der Literatur bereits 1959. Für die Synthese von $[(\text{CpNi})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ wurde $[\text{CpNi}(\text{CO})]_2$ mit Diphenylacetylen umgesetzt.^[89] Für das Produkt wurde eine Struktur vorgeschlagen, die an den Cobalt-Acetylen Komplex $(\text{CO})_6\text{Co}_2[\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ ^[90] angelehnt war. Hierbei liegt eine Metall-Metall-Bindung vor und die Kohlenstoffatome des Diphenylacetylenliganden sind jeweils an beide Metallzentren gebunden.

Auch die Umsetzung von Di(cyclopentadienyl)nickel mit Diphenylacetylen und Nikkeltetracarbonyl führte zu $[(\text{CpNi})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$.^[91] Die Röntgenstrukturanalyse von $[(\text{CpNi})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ bestätigte die vorgeschlagene Struktur.^[92] Ein weiterer Vertreter mit Pentamethylcyclopentadienylliganden konnte in einem NMR-Experiment nachgewiesen werden. Dafür wurde $(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-Butadien})\text{bis}[(\eta^5\text{-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl})\text{nickel}]$ und Diphenylacetylen in ein NMR-Röhrchen gegeben und THF- d_8 aufkondensiert. Ebenso führte $[(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ni}(\text{acac})]$ mit Magnesiumbutadien und Diphenylacetylen zu $[(\text{Cp}^*\text{Ni})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$. In beiden Fällen kommt es zu einer Verdrängung des Butadiens.^[93] Sowohl $[(\text{CpNi})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ ^[89,91,92] als auch $[(\text{Cp}^*\text{Ni})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ ^[93] werden als schwarzer, kristalliner Feststoff beschrieben.



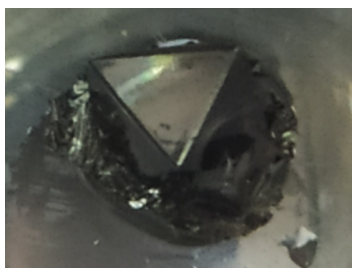
Schema 4.9.: Synthese von $[\text{Bis}\{(1,2,4\text{-tri-tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)}\}(\mu\text{-diphenylacetylen})]$ (**14a**).

Um $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14a**) zu erhalten, wurde $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) mit einem Äquivalent Diphenylacetylen in THF umgesetzt. Das Reaktionsgemisch blieb violett und das Lösungsmittel wurde nach einer Reaktionszeit von 24 h entfernt. Nach der Extraktion des violetten Rückstandes und der anschließenden Umkristallisation bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aus Pentan konnte $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14a**) als kristalliner, schwarz-violetter Feststoff mit guter Reinheit erhalten werden (Tabelle 4.38). Die Ausbeute betrug nach der Umkristallisation 35 %. Der Schmelzpunkt liegt bei über $180\text{ }^\circ\text{C}$.

Tab. 4.38.: Elementaranalyse von $[(Cp'''Ni)_2(\mu-C_2Ph_2)]$ (**14a**) ($M = 762.44$ g/mol).

$C_{48}H_{68}Ni_2$	C [%]	H [%]
Theoriewert	75.61	8.99
Messwert	75.22	8.95

Der violett-schwarze Feststoff nimmt gelöst in Pentan oder C_6D_6 unter Argonatmosphäre eine violette Farbe an. An Luft zeigt sich zunächst keine Farbänderung. Es könnte möglich sein, dass der 18 VE-Komplex $[(Cp'''Ni)_2(\mu-C_2Ph_2)]$ (**14a**) luftstabil oder zumindest für kurze Zeit luftstabil ist.

**Abb. 4.50.:** Zwillingskristall von $[(Cp'''Ni)_2(\mu-C_2Ph_2)]$ (**14a**).

Da es sich bei Komplex **14a** um einen diamagnetischen Komplex handelt, können im 1H -NMR-Spektrum im Bereich von +10 bis 0 ppm sechs Signale beobachtet werden (Abbildung 4.51, Tabelle 4.39). Die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen in 1,2-Position können bei einer Verschiebung von 1.17 ppm detektiert werden. Die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppe in 4-Position treten bei 1.56 ppm in Resonanz. Das Signal bei 5.37 ppm mit einem Integral von 2 kann den Protonen am Cyclopentadienylring zugeordnet werden. Die Protonen in *ortho*-Stellung an den aromatischen Sechsringen zeigen bei 8.20 ppm ein Dublett und die Protonen in *meta*-Stellung ein Triplett bei 7.19 ppm. Die Protonen in *para*-Stellung müssten ein Triplett ergeben. Dieses findet sich bei 7.12 ppm, fällt aber mit dem Signal des deuterierten Lösungsmittels zusammen.

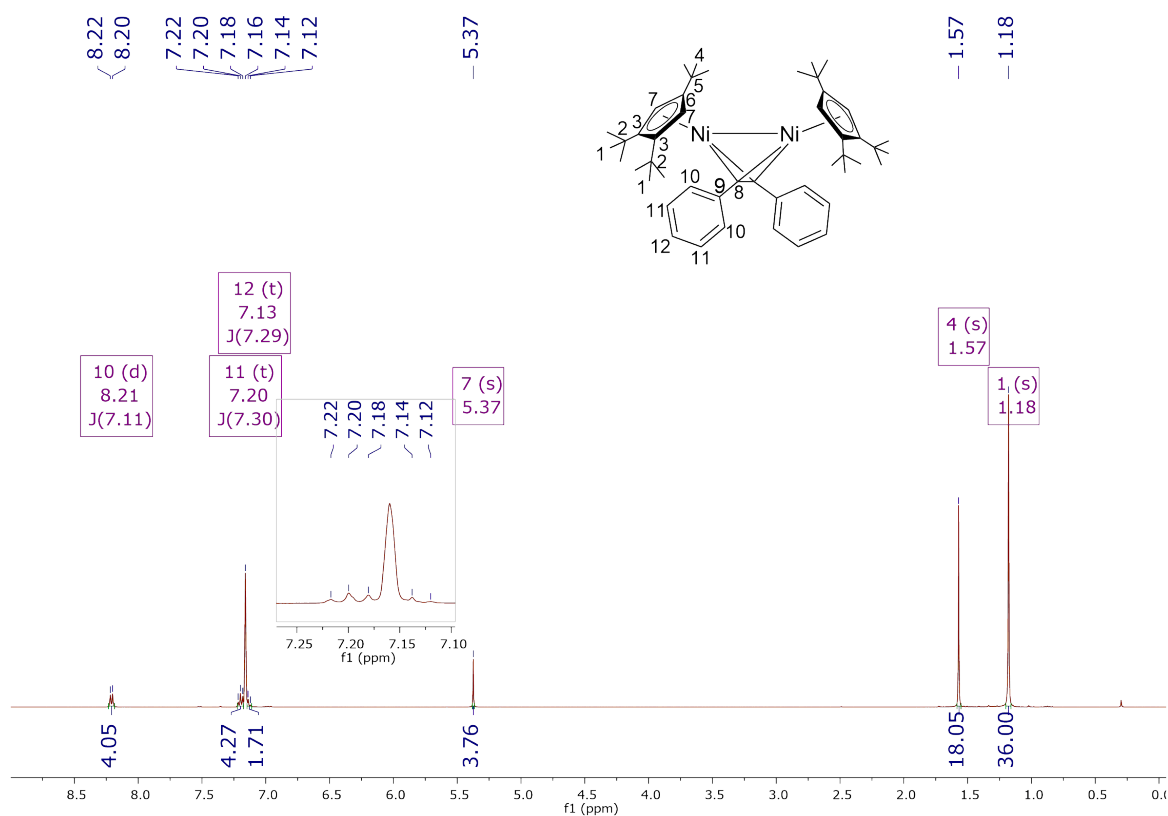


Abb. 4.51.: 1H -NMR-Spektrum von $[(Cp'''Ni)_2(\mu-C_2Ph_2)]$ (**14a**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 4.39.: 1H -NMR-Daten von $[(Cp'''Ni)_2(\mu-C_2Ph_2)]$ (**14a**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Multiplizität	Integral	Kopplungskonstante J [Hz]	Zuordnung
8.21	d	4H	$^3J_{HH} = 7.11$	H-10 , <i>o</i> -CH, Phenyl
7.20	t	4H	$^3J_{HH} = 7.30$	H-11 , <i>m</i> -CH, Phenyl
7.13	t	2H	$^3J_{HH} = 7.29$	H-12 , <i>p</i> -CH, Phenyl
5.37	s	4H	-	H-7 , Cp''' , CH
1.57	s	18H	-	H-4 , Cp''' , $C(CH_3)_3$
1.18	s	36H	-	H-1 , Cp''' , $C(CH_3)_3$

Zur Zuordnung der chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum diene ein HMQC-Spektrum. Im ^{13}C -NMR-Spektrum können die Signale der Kohlenstoffatome der *tert*-Butyl-Gruppen im Bereich von 30 bis 34 ppm detektiert werden. Das Signal für die Kohlenstoffatome der CH-Gruppen des Fünfrings tritt bei 88.43 ppm in Resonanz. Bei einer Verschiebung von 114.34 und 116.45 ppm können die Kohlenstoffatome des Ringgerüsts, an denen sich die *tert*-Butyl-Substituenten befinden, beobachtet werden. Die sp-hybridisierten Kohlenstoffatome des verbrückenden Acetylenliganden können bei 88.43 ppm detektiert werden. Die ipso-Kohlenstoffatome des aromatischen Sechsrings treten bei 140.10 ppm in Resonanz. Die Kohlenstoffatome in *ortho*-Position können bei 132.06 ppm detektiert werden. Die Kohlenstoffatome in *meta*- und *para*-Stellung können nicht eindeutig zugeordnet werden, da ein Signal in den Bereich des deuterierten Lösungsmittels fällt. Anhand der NMR-Daten von $[(\text{CpNi})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]^{[94]}$ und $[(\text{Cp}^*\text{Ni})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]^{[93]}$ kann das Signal bei 127.42 ppm eher dem Kohlenstoffatom in *para*-Stellung zugeordnet werden.

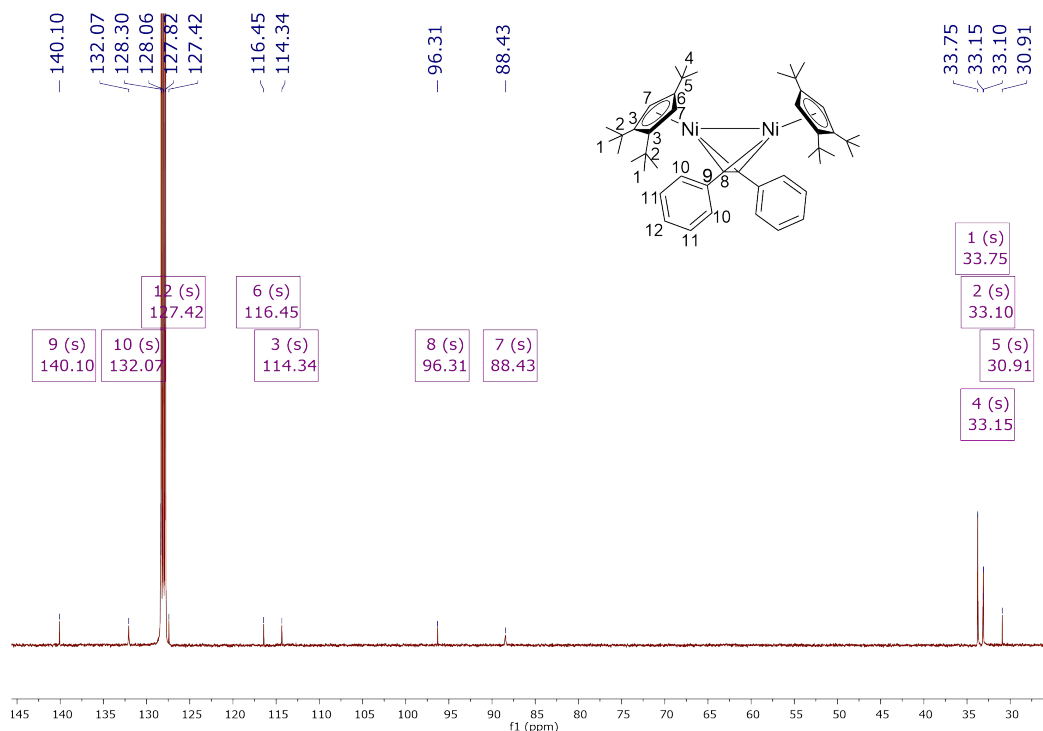


Abb. 4.52.: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (14a) (100 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 4.40.: ^{13}C -NMR-Daten von $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14a**) (100 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Zuordnung	Verschiebung δ [ppm]	Zuordnung
140.10	C-9 , <i>i</i> -C, Phenyl	96.31	C-8 , C(Acetylen)-C'(Acetylen)
132.07	C-10 , <i>o</i> -CH, Phenyl	88.43	C-7 , Cp''' , CH
überlagert von C_6D_6	C-11 , <i>m</i> -CH, Phenyl	33.75	C-1 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
127.42	C-12 , <i>p</i> -CH, Phenyl	33.15	C-4 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
116.45	C-6 , Cp''' , $\text{C}(^t\text{Bu})$	33.10	C-2 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
114.34	C-3 , Cp''' , $\text{C}(^t\text{Bu})$	30.91	C-5 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Ein schwarz-violetter Zwillingskristall konnte durch langsames Eindunsten einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden und röntgenkristallographisch untersucht werden. Der Datensatz reicht lediglich aus, um eine Vorstellung für die Struktur dieser Verbindung zu bekommen. Trotzdem werden verschiedene Abstände und Winkel diskutiert und zeigen ähnliche Werte wie die in $[(\text{CpNi})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]^{[92]}$ und $[(\text{Cp}^*\text{Ni})_2(\mu\text{-C}_2\text{H}_2)]^{[95]}$ (Tabelle 4.41 und 4.42).

Die zwei Cp''' -Ni-Einheiten sind über einen Diphenylacetylenliganden verbrückt (Abbildung 4.53). Die Cp''' -Liganden sind über eine η^5 -Koordination an die Nickel(II)-Kationen gebunden. Komplex **14a** kristallisiert in der Raumgruppe Pbca mit acht symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle.

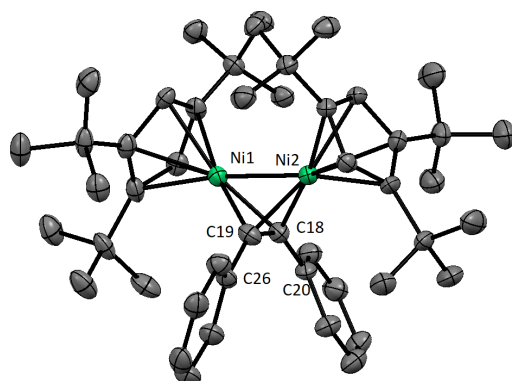


Abb. 4.53.: Festkörperstrukturstruktur von $[(\text{Cp}''' \text{Ni})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14a**)
(ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).
Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni}$ -Abstand beträgt 1.781 bzw. 1.782 Å. Der Ni-Ni-Abstand beträgt 2.434 Å und ist damit etwas länger als der Ni-Ni-Abstand im Komplex $[(\text{CpNi})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (Tabelle 4.41).

Die Bindung zwischen den verbrückenden Kohlenstoffatomen des Acetylenliganden ist mit 1.386 Å etwas länger als eine C-C-Doppelbindung. Eine mögliche Erklärung wäre, dass durch die Koordination an beiden Nickelatomen die Elektronendichte aus der C-C-Bindung abgezogen wird, wobei sich diese verlängert und dann im Bereich einer C-C-Doppelbindung liegt. Der Ligand fungiert als Vierelektronendonator und trägt je zwei Elektronen zu den Ni-Acetylen-Bindungen bei. Nach der neutralen Elektronenzählweise steuert der Cyclopentadienylligand fünf Elektronen bei und Nickel zehn. Um einen 18 VE-Komplex zu erhalten fehlt noch ein Elektron. Dies bedeutet, die Ni-Ni-Bindung liegt als Einfachbindung vor.

Die $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni-Ni}$ -Winkel liegen zwischen 152.30 und 152.47°. Der Ni1-C18-Ni2 und Ni1-C19-Ni2-Winkel liegt zwischen 78.29 und 78.64°. Die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tabelle 4.41 aufgeführt.

Die Nickelatome werden von den Cyclopentadienylliganden und dem Diphenylacetylenliganden vollständig abgeschirmt (Abbildung 4.54).

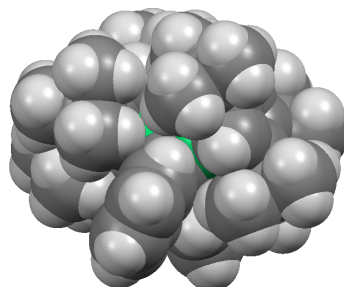


Abb. 4.54.: Festkörperstrukturstruktur von $[(\text{Cp}''' \text{Ni})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14a**) als Kalottenmodell. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 4.41.: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[(\text{Cp}''' \text{Ni})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14a**).

Bindung	Abstand [Å]	Winkel	Größe [°]
$\text{Cp}_{cent}\text{-Ni1}$	1.782	$\text{Cp}_{cent}\text{-Ni1-Ni2}$	152.47
$\text{Cp}_{cent}\text{-Ni2}$	1.781	$\text{Cp}_{cent}\text{-Ni1-Ni2}$	152.30
Ni1-Ni2	2.4341(10)	Ni1-C18-Ni2	78.30(17)
C18-C19	1.385(6)	Ni1-C19-Ni2	78.66(16)
Ni1-C18	1.896(4)	C19-C18-Ni1	70.2(3)
Ni1-C19	1.932(5)	C19-C18-Ni2	67.1(3)
Ni2-C18	1.959(4)	C18-C19-Ni1	67.4(3)
Ni2-C19	1.908(4)	C18-C19-Ni2	71.0(2)
C18-C20	1.469(6)		
C19-C26	1.458(6)		

Alle Abstände und Winkel von $[(\text{Cp}''' \text{Ni})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14a**) sind vergleichbar mit denen in $[(\text{CpNi})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ [92] und $[(\text{Cp}^* \text{Ni})_2(\mu\text{-C}_2\text{H}_2)]$ [95] (Tabelle 4.42).

Tab. 4.42.: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[(\text{CpNi})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]^{[92]}$ und $[(\text{Cp}^*\text{Ni})_2(\mu\text{-C}_2\text{H}_2)]^{[95]}$.

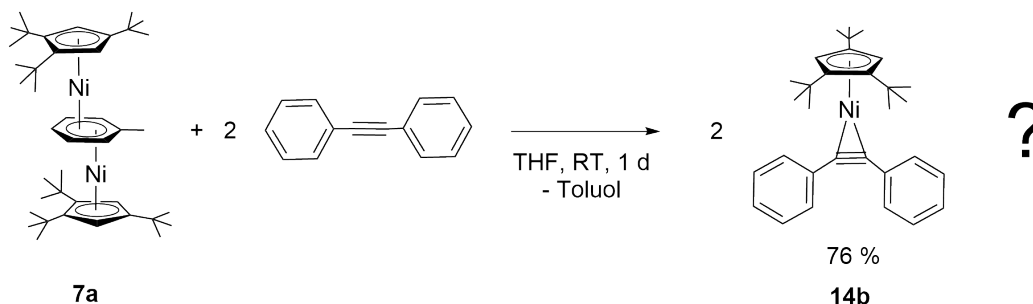
	$[(\text{CpNi})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]^{[92]}$	$[(\text{Cp}^*\text{Ni})_2(\mu\text{-C}_2\text{H}_2)]^{[95]}$
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni}$ [Å]	1.722, 1.755*	1.74
Ni1-Ni2 [Å]	2.329(4)	2.345(3)
Ni-C(Acetylen) [Å]	1.87(2)-1.90(2)	1.884(4)
C(Acetylen)-C(Acetylen) [Å]	1.35(3)	1.341(6)
Ni1-C(Acetylen)-Ni2 [°]	76.0(7), 76.6(7)	76.95*

* = Ermittelt aus dem .cif-File der Verbindung

Im IR-Spektrum können neben den Schwingungsbanden, die bereits bei $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) auftreten, weitere Schwingungsbanden detektiert werden. Die Kristallstruktur zeigte bereits, dass keine Dreifachbindung zwischen den Kohlenstoffatomen des Acetylenliganden vorliegt. Dies wird auch durch das IR-Spektrum unterstützt. Im Bereich von 2200 cm^{-1} wird keine Bande für eine C-C-Dreifachbindung detektiert. Die Bande bei 1600 cm^{-1} kann der C=C Doppelbindung der Phenylreste oder der leicht verlängerten Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen des Acetylenliganden zugeordnet werden.^[53] Die Schwingungsbanden bei 756 und 693 cm^{-1} entsprechen den Ringdeformationsschwingungen eines monosubstituierten Aromaten.^[53] Kombinationschwingungen der Aromaten können zwischen 2000 und 1600 cm^{-1} beobachtet werden. Alle Wellenzahlen der Banden und deren Intensitäten sind im experimentellen Teil aufgelistet.

4.2.5.2. $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14b**)

Der Komplex $[(\text{Nacnac})\text{Ni}]_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Toluol})$ reagiert mit zwei Äquivalenten Diphenylacetylen in Toluol bei Raumtemperatur zu $[(\text{NacNac})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$.^[16] Da Komplexe der Form $\text{CpM}(\text{C}_2\text{Ph}_2)$ nicht literaturbekannt sind, sollte im Folgenden versucht werden einen Komplex dieser Art darzustellen.



Schema 4.10.: Synthese von $[(1,2,4\text{-Tri-tert-butyl-cyclopentadienyl})(\eta^2\text{-diphenylacetylen})\text{nickel(I)}]$ (**14b**).

$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) wurde mit zwei Äquivalenten Diphenylacetylen in THF bei Raumtemperatur einen Tag gerührt. Die Reaktion zeigte nach einer Stunde eine Farbänderung von violett nach rot-braun. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde der Rückstand in Pentan gelöst und zentrifugiert, wobei eine rot-braune Lösung und kein Rückstand erhalten wurde. Nach Umkristallisation bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnte ein kristalliner, schwarz-violetter Feststoff erhalten werden. Die theoretischen C- und H-Werte stimmten zunächst mit den berechneten Werten für den Komplex $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14b**) überein (Tabelle 4.43).

Tab. 4.43.: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14b**) ($M = 470.33\text{ g/mol}$).

$\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{Ni}$	C [%]	H [%]
Theoriewert	79.16	8.36
Messwert	79.30	8.03

Für Komplex **14b** wurde ein ^1H -NMR-Spektrum mit verbreiterten Resonanzsignalen erwartet, da es sich bei dem 17 VE-Komplex um einen paramagnetischen Komplex handelt. Jedoch kann lediglich bei 11 ppm ein verbreitertes Signal detektiert werden. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden Ni(I)-Komplexe vorgestellt, die keine Signale im ^1H -NMR-Spektrum zeigen (Kapitel 4.2.7 und 4.2.8).

Zwischen 0 und 9 ppm können mehrere Signale detektiert werden (Abbildung 4.55). Das ^1H -NMR-Spektrum stimmt bis auf die Signale bei 7.52 und 6.99 ppm mit dem von $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14a**) überein. Die neuen Signale können den Protonen von Diphenylacetylen zugeordnet werden.

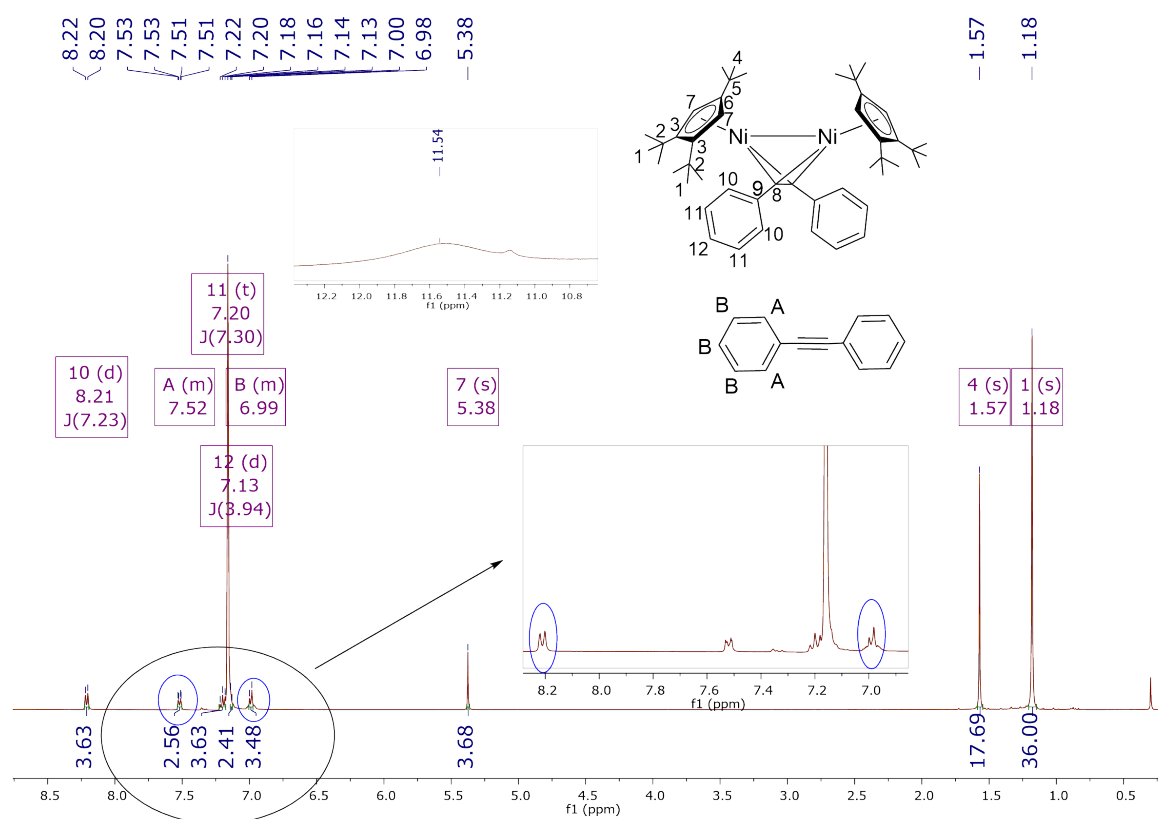


Abb. 4.55.: ^1H -NMR-Spektrum vom Syntheseversuch von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14b**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 4.44.: ^1H -NMR-Daten vom Syntheseversuch von $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14b**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Multiplizität	Integral	Kopplungskonstante J [Hz]	Zuordnung
8.21	d	4H	7.11	H-10 , <i>o</i> -CH, Phenyl
7.20	t	4H	7.30	H-11 , <i>m</i> -CH, Phenyl
7.13	t*	2H	7.28	H-12 , <i>p</i> -CH, Phenyl
5.38	s	4H	-	H-7 , Cp''' , CH
1.57	s	18H	-	H-4 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1.18	s	36H	-	H-1 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$

* = Bei diesem Signal handelt es sich um ein Triplett, das teilweise mit dem Signal des Lösungsmittels C_6D_6 überlagert.

Tab. 4.45.: ^1H -NMR-Daten von Diphenylacetylen (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Multiplizität	Integral	Kopplungskonstante J [Hz]	Zuordnung
7.52	m	2H	-	H-A , <i>o</i> -CH, Phenyl
6.99	m	3H	-	H-B , <i>m</i> -CH, Phenyl und <i>p</i> -CH, Phenyl

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **14b** werden neben den Signalen von **14a** noch vier weitere Signale detektiert. Diese können Diphenylacetylen zugeordnet werden. Dies bedeutet, dass sich in der Lösung neben **14a** auch Diphenylacetylen befindet. Ein ^1H - ^{13}C -HMQC-Spektrum bestätigt die Richtigkeit der zugeordneten Signale.

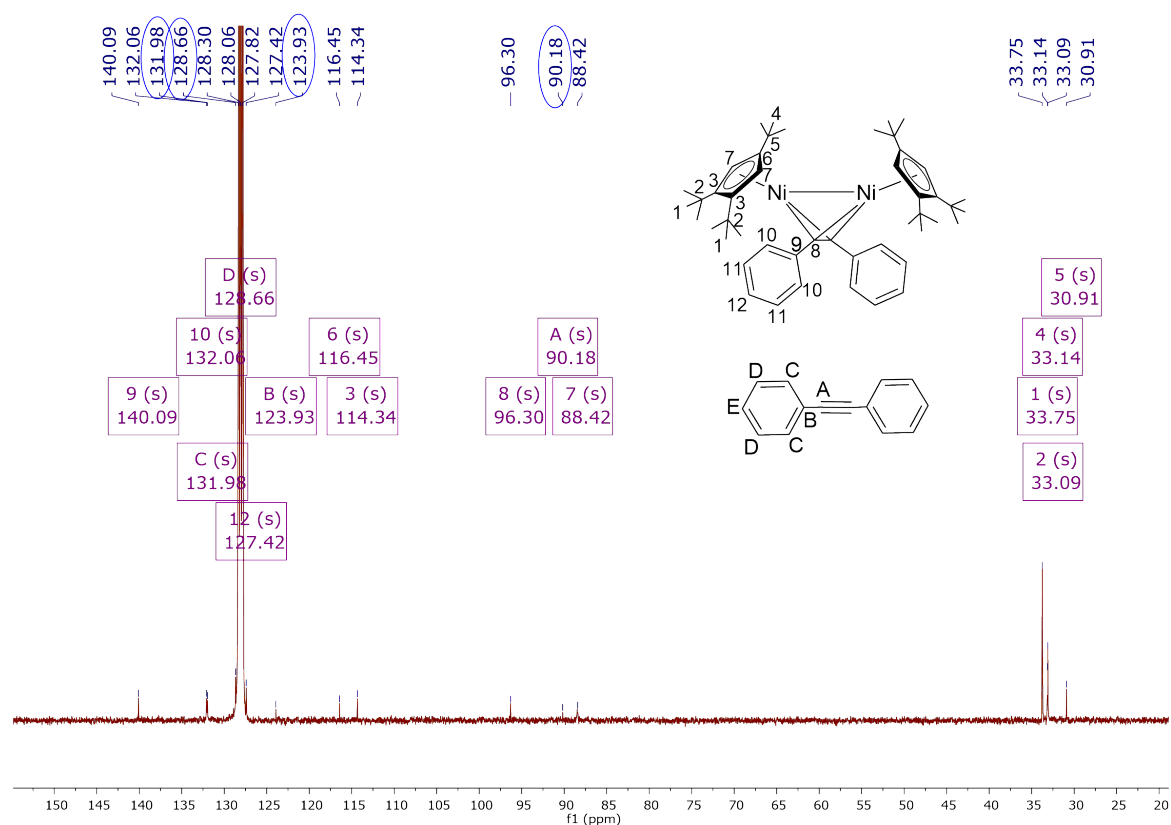


Abb. 4.56.: ^{13}C -NMR-Spektrum vom Syntheseversuch von $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (14b) (100 MHz, 298 K, C_6D_6).

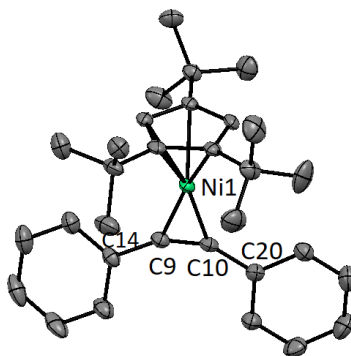
Tab. 4.46.: ^{13}C -NMR-Daten vom Syntheseversuch von $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (14b) (100 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Zuordnung	Verschiebung δ [ppm]	Zuordnung
140.09	C-9 , Ph- <i>i</i> -C	96.30	C-8 , C(Acetylen)-C(Acetylen)
132.06	C-10 , Ph- <i>o</i> -CH	88.42	C-7 , Cp''' , CH
überlagert von C_6D_6	C-11 , Ph- <i>m</i> -CH	33.75	C-1 , Cp''' -C(CH ₃) ₃
127.42	C-12 , Ph- <i>p</i> -CH	33.14	C-4 , Cp''' -C(CH ₃) ₃
116.45	C-6 , Cp''' , C(<i>t</i> Bu)	33.09	C-2 , Cp''' -C(CH ₃) ₃
114.34	C-3 , Cp''' , C(<i>t</i> Bu)	30.91	C-5 , Cp''' -C(CH ₃) ₃

Tab. 4.47.: ^{13}C -NMR-Daten von Diphenylacetylen (100 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Zuordnung
131.98	C-C, <i>o</i> -CH, Phenyl
128.66	C-D, <i>m</i> -CH, Phenyl
überlagert von C_6D_6	C-E, <i>p</i> -CH, Phenyl
123.93	C-B, <i>i</i> -C, Phenyl
90.18	C-A, $\text{C}\equiv\text{C}$, Diphenylacetylen

Durch langsames Eindunsten einer gesättigten Pentanlösung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14b**) konnten schwarze Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Der Komplex **14b** kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ mit vier symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle. Eine $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Ni-Einheit bildet eine η^2 -Koordination zu einem Diphenylacetylenliganden (Abbildung 4.57). Der $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Ligand ist dabei über eine η^5 -Koordination an das Nickel(I)-Kation gebunden.

**Abb. 4.57.:** Festkörperstrukturstruktur von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14b**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni}$ -Abstand beträgt 1.757 Å. Der Abstand vom Nickelatom zu den Kohlenstoffatomen des Diphenylacetylenliganden liegt zwischen 1.81 und 1.87 Å. Mit einem Abstand von 1.278(4) Å zwischen den zwei Kohlenstoffatomen C9 und C10 liegt die Bindung genau zwischen einer Doppel- und Dreifachbindung. Die $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni-C9-}$ und $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni-C10-}$ Winkel liegen zwischen 158 und 162°. Die Win-

kel von C14-C9-C10 und C20-C10-C9 betragen 150.6 bzw. 148.5°. Die Winkel im Dreieck Ni1-C9-C10 betragen 70.4, 69.8 und 39.8°. Weitere Abstände und Winkel sind in Tabelle 4.48 zusammengefasst. Tabelle 4.49 zeigt Vergleichsdaten von $[(\text{Nacnac})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]^{[16]}$ und $[(\text{COD})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]^{[96]}$.

Die Phenylgruppen des Diphenylacetylenliganden ordnen sich zwischen den *tert*-Butyl-Gruppen an (Abbildung 4.58). Das Nickelatom wird durch den Cyclopentadienyl- und Diphenylacetylenliganden vollständig abgeschirmt.

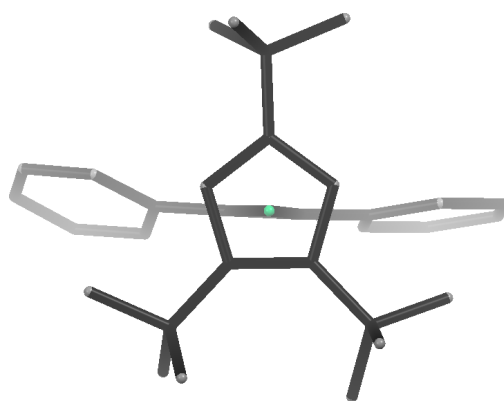


Abb. 4.58.: Festkörperstruktur von $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14b**) als capped-sticks-Modell mit Tiefenvorgabe (Blick auf die $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni}$ -Achse). Wasserstoffatome und Fehlorderungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 4.48.: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14b**).

Bindung	Abstand [Å]	Winkel	Größe [°]
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1}$	1.757	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1-C9}$	157.79
Ni1-C9	1.873(3)	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1-C10}$	162.33
Ni1-C10	1.881(3)	Ni1-C9-C10	70.43(16)
C9-C10	1.278(4)	Ni1-C10-C9	69.76(16)
C9-C14	1.456(4)	C9-Ni1-C10	39.81(12)
C10-C20	1.452(4)	C14-C9-C10	150.6(3)
		C20-C10-C9	148.5(3)
		$\text{Ph}_{\text{plane}}\text{-Ph}_{\text{plane}}$	24.42

Tab. 4.49.: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[(\text{Nacnac})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]^{[16]}$ und $[(\text{COD})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]^{[96]}$.

	$[(\text{Nacnac})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]^{[16]}$	$[(\text{COD})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]^{[96]}$
Ni-C(Acetylen) [Å]	1.906(9), 1.914(8)	1.878(3), 1.881(3)
C \equiv C [Å]	1.266(14)	1.248(5)
C(Acetylen)-C(i-Ph) [Å]	1.436(13), 1.471(13)*	1.461(5), 1.462(5)
C(i-Ph)-C \equiv C [°]	146.7(8), 147.0(9)*	148.5(3), 150.3(3)
Ni1-C \equiv C [°]	71.0(6), 70.3(5)	69.92, 70.13*

* = Ermittelt aus dem .cif-File der Verbindung

In der Diplomarbeit von *Becker* wurde bei der thermischen Behandlung von $[\text{Bis}\{(\text{tetraisopropyl-cyclopentadienyl})\text{cobalt(III)}\}(\mu\text{-diphenylacetylen})]$ in einer evakuierten Glasampulle $[(\text{Tetraisopropyl-cyclopentadienyl})(\eta^2\text{-diphenylacetylen})\text{cobalt(III)}]$ erhalten. Die Verbindung konnte röntgenkristallographisch untersucht werden. Die C(Acetylen)-C(Acetylen)-Bindung beträgt 1.32 Å, wonach von einer C-C-Doppelbindung gesprochen werden kann.^[97]

Die Kristallstruktur von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14b**) zeigt, dass die Bildung von Komplex **14b** auf jeden Fall stattfindet. Die NMR-Spektren zeigen jedoch Signale für $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14a**) und Diphenylacetylen. Ein verbreitertes Signal bei 11 ppm deutet auf einen paramagnetischen Komplex hin.

Die berechneten Werte für die Elementaranalyse von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14b**) sind identisch mit den berechneten Werten von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14a**) + Diphenylacetylen.

Tab. 4.50.: Berechnete Werte für die Elementaranalyse von **14b**.

Verbindung		C [%]	H [%]
$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (14a)	Theoriewert	75.61	8.99
$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (14b)	Theoriewert	79.16	8.36
$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (14a) + C ₂ Ph ₂	Theoriewert	79.16	8.36
	Messwert	79.30	8.03

Um zu überprüfen, ob bei der Umsetzung des zweikernigen Nickel-Toluolkomplexes **7a** mit zwei Äquivalenten neben $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14b**) auch $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14b**) gebildet wird oder dieses erst in Lösung entsteht, wurde ein IR-Spektrum aufgenommen und mit den IR-Spektren von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14a**) und Diphenylacetylen verglichen.

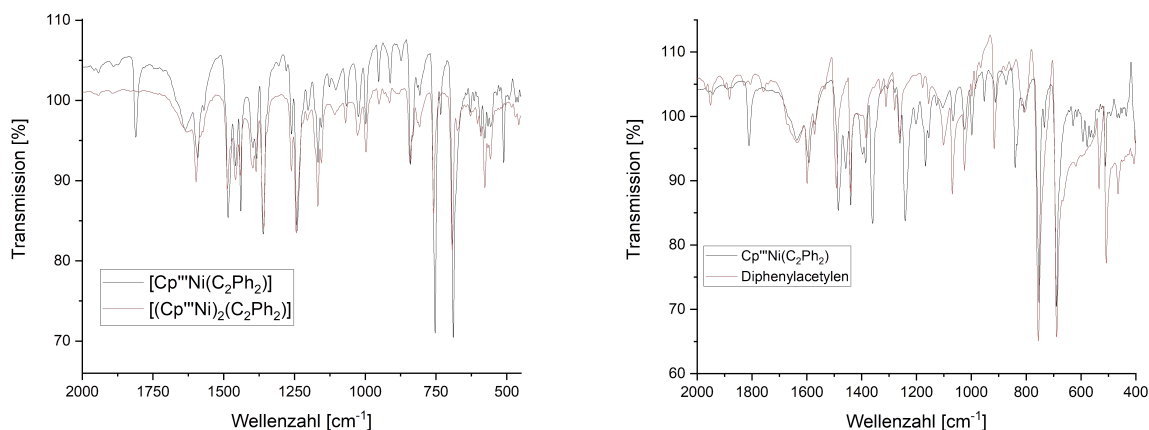
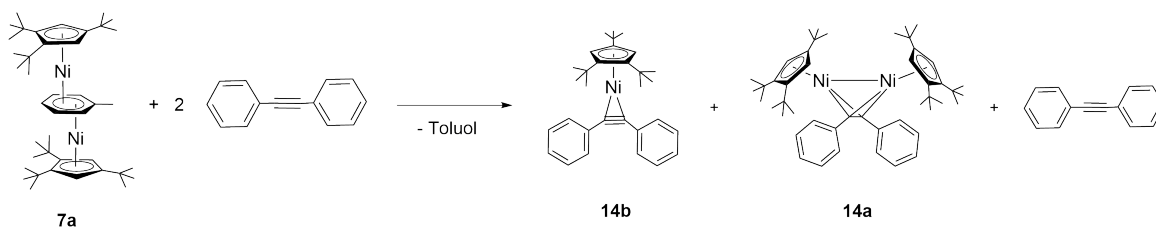


Abb. 4.59.: Links: IR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14b**) und $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14a**) von 2000-450 cm^{-1} im Vergleich, Rechts: IR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14b**) und Diphenylacetylen von 2000-400 cm^{-1} im Vergleich.

Das IR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14b**) zeigt, im Gegensatz zum IR-Spektrum von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14a**) zwei weitere Banden bei ca. 1800 cm^{-1} und 500 cm^{-1} . Die Bande bei 500 cm^{-1} könnte durch überschüssiges Diphenylacetylen erklärt werden. Die Bande bei 1800 cm^{-1} liegt zwischen einer C=C- (ca. 1640 cm^{-1}) und C≡C-Schwingung (ca. 2200 cm^{-1}). Dies würde dem Abstand in der Kristallstruktur entsprechen, der zwischen einer Doppel- und Dreifachbindung liegt. Alle weiteren Banden sind identisch mit $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14a**).

Nach der Betrachtung der IR-Spektren und aller weiteren Analysen ist es am wahrscheinlichsten, dass ein Produktgemisch aus $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14b**) und $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14a**) entsteht und Diphenylacetylen, das nicht abgetrennt werden kann im NMR-Spektrum detektiert wird. Dabei kann kein genaues Verhältnis angegeben werden, da **14b** keine Signale im ^1H -NMR-Spektrum zeigt. Die erhaltene Kristallstruktur von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14b**) könnte darauf hindeuten, dass es sich dabei um das Hauptprodukt handelt oder um das besser kristallisierbare Produkt.



Schema 4.11.: Produktgemisch bei der Umsetzung von **7a** mit zwei Äquivalenten Diphenylacetylen.

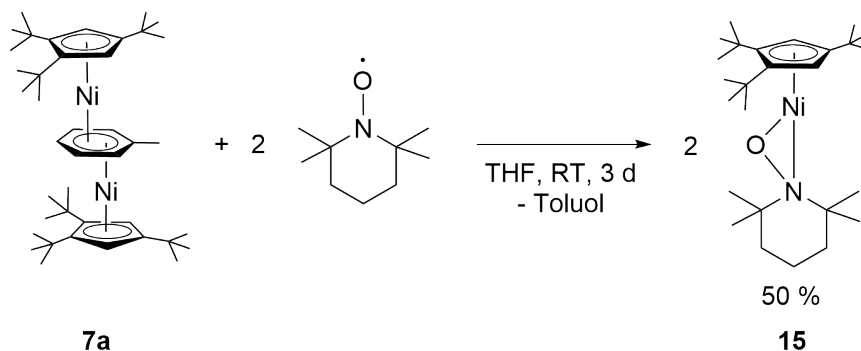
4.2.6. Reaktion von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Toluol})]$ mit TEMPO zu $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{TEMPO})]$ (**15**)

Die Stabilisierung des Radikals 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (TEMPO) ist der sterischen Abschirmung des Radikalzentrums durch die vier Methylgruppen und zusätzlich der Konjugation des Radikalelektrons mit dem freien Elektronenpaar am benachbarten Stickstoffatom geschuldet (3-Elektronen-2-Zentren-Bindung). TEMPO dient als mildes Oxidationsmittel.^[98]

Wolf *et al.* erhielten eine unbekannte Nickelspezies der Form $[\text{Cp}^{\text{Ar}}\text{Ni}]_n$ $n \geq 2$ durch Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{Ar}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ ($\text{Cp}^{\text{Ar}} = \text{C}_5(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Et})_5$) mit zwei Äquivalenten Kaliumgraphit in Benzol oder Toluol (genauer beschrieben in Kapitel 4.2.4). Die unbekannte Nickelspezies wurde mit TEMPO umgesetzt, dabei konnte der diamagnetische Komplex $[\text{Cp}^{\text{Ar}}\text{Ni}(\text{TEMPO})]$ erhalten werden, der einen side-on koordinierten TEMPO-Liganden zeigt und ein zweiwertiges Nickelkation.^[15]

Weitere Komplexe vom Typ $[\text{CpM}(\text{TEMPO})]$ konnten in der Literatur nicht gefunden werden. Ähnliche Beispiele sind $[\text{CpTiCl}_2(\text{TEMPO})]$ ^[99] und $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{TEMPO})]$ ^[100], sowie $[\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{TEMPO})]$ ^[101] und $[\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{4-MeO-TEMPO})]$ ^[101], die hingegen alle eine M-O-Bindung zeigen. Eine side-on Koordination kann zum Beispiel bei $\text{TiCl}_3(\text{TEMPO})$ beobachtet werden.^[99]

$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) sollte mit TEMPO umgesetzt werden und die Anordnung des TEMPO-Liganden am Metallzentrum dabei genauer untersucht werden.



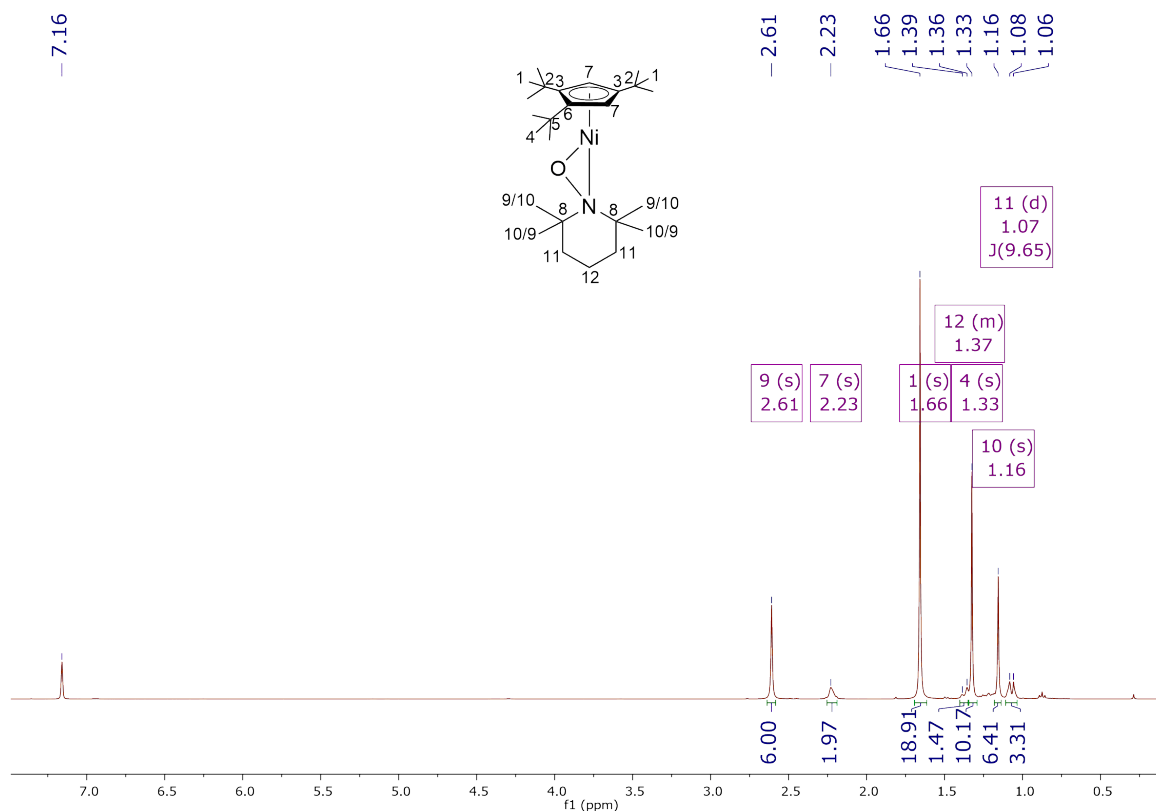
Schema 4.12.: Synthese von $[(1,2,4\text{-Tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl})(2,2,6,6\text{-tetramethyl-piperidinyloxy})\text{nickel(II)}]$ (**15**).

Eine THF-Lösung von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ wurde mit zwei Äquivalenten 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy umgesetzt. Über eine Reaktionszeit von drei Tagen konnte eine Farbänderung von violett nach rot-violett beobachtet werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde das gewünschte Produkt $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{TEMPO})]$ (**15**) mit Pentan aus dem Rückstand extrahiert. Die Ausbeute betrug 50 %. Die Elementaranalyse zeigt auch nach dem Umkristallisieren Abweichungen von 0.81 % im Kohlenstoffwert und 0.87 % im Wasserstoffwert (Tabelle 4.51). Gelöst in C_6D_6 verfärbt sich Komplex **15** bei Luftkontakt von rot nach grün.

Tab. 4.51.: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{TEMPO})]$ (**15**) ($M = 448.35 \text{ g/mol}$).

$\text{C}_{26}\text{H}_{47}\text{NNiO}$	C [%]	H [%]	N [%]
Theoriewert	69.65	10.57	3.12
Messwert	68.84	9.70	2.89

Der diamagnetische Komplex $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{TEMPO})]$ (**15**) zeigt im ^1H -NMR-Spektrum sieben Signale zwischen 2.6 und 1 ppm (Abbildung 4.13, Tabelle 4.52). Besonders interessant ist die Hochfeldverschiebung des Signals der $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Ringprotonen nach 2.23 ppm. Dieses wird normalerweise bei einer Verschiebung um 5 ppm erwartet. Es gibt keinen vergleichbaren Komplex, für den eine solche Hochfeldverschiebung beobachtet wurde. Die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen in 1,2- und 4-Position werden bei 1.66 und 1.33 ppm detektiert. Die Protonen der Methylgruppen des TEMPO-Liganden werden bei 2.61 und 1.16 ppm beobachtet. Weitere Protonen des TEMPO-Liganden treten bei 1.07 und 1.37 ppm in Resonanz mit einem Integral von 2 und 4.



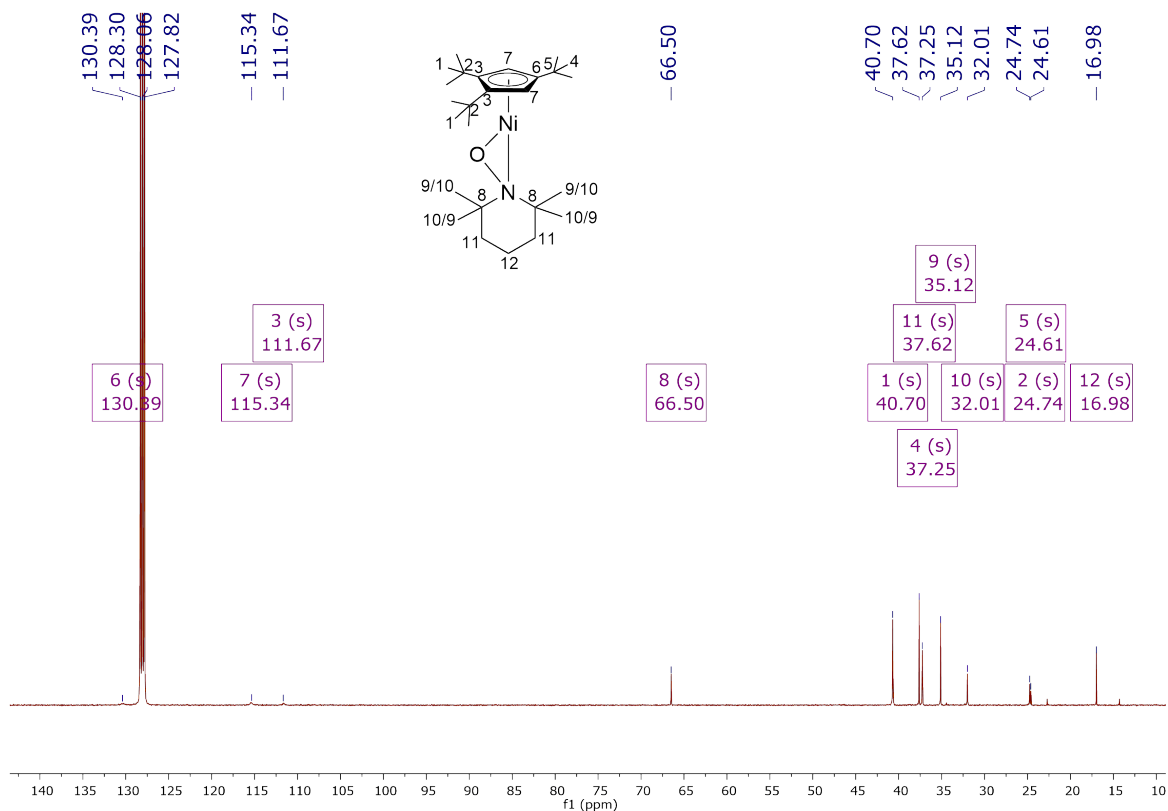
Schema 4.13.: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\text{TEMPO})]$ (**15**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 4.52.: ^1H -NMR-Daten von $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\text{TEMPO})]$ (**15**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Multiplizität	Integral	Kopplungskonstante J [Hz]	Zuordnung
2.61	s	6H	-	H-9 , TEMPO, CH_3
2.23	s	2H	-	H-3 , Cp''' , CH
1.66	s	18H	-	H-1 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1.37	m*	2H	-	H-12 , CH_2 , TEMPO
1.33	s	9H	-	H-4 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1.16	s	6H	-	H-10 , CH_3 , TEMPO
1.07	d	4H	$^3J_{HH} = 9.65$	H-11 , CH_2 , TEMPO

* = Da das Signal von dem Signal bei 1.33 ppm überlagert wird, können die Multiplizität und Kopplungskonstante nicht genau angegeben werden.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden zwölf Signale detektiert (Abbildung 4.14, Tabelle 4.53). Das Signal der Kohlenstoffatome der Ch-Gruppen des Fünfrings tritt bei 115.34 ppm, statt bei ca. 90 ppm, in Resonanz. Die Signale der Kohlenstoffatome der *tert*-Butyl-Gruppen können zwischen 24 und 40 ppm beobachtet werden. Das Signal für die Kohlenstoff-atome des Ringgerüsts, an denen sich die *tert*-Butyl-Gruppen befinden, werden bei 130.39 und 111.67 ppm detektiert. Die Signale bei 35.12 und 32.01 ppm können den Kohlenstoffatomen der vier Methylgruppen zugeordnet werden und das Signal bei 66.50 ppm den tertiären Kohlenstoffatomen in 2- und 6-Position. Die sekundären Kohlenstoffatome in 3- und 5-Position treten bei 37.62 ppm und die Kohlenstoffatome in 4-Position bei 16.98 ppm in Resonanz. Die Richtigkeit der Zuordnung konnte mit Hilfe von ^1H - ^{13}C -HMQC- und HMBC-NMR-Spektroskopie bestätigt werden.



Tab. 4.53.: ^{13}C -NMR-Daten von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{TEMPO})]$ (**15**) (100 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Zuordnung	Verschiebung δ [ppm]	Zuordnung
130.39	C-6 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$, $\text{C}(\text{tBu})$	37.25	C-4 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
115.34	C-7 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$, CH	35.12	C-9 , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, TEMPO
111.67	C-3 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$, $\text{C}(\text{tBu})$	32.01	C-10 , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, TEMPO
66.50	C-8 , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, TEMPO	24.74	C-2 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
40.70	C-1 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	24.61	C-5 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
37.62	C-11 , CH_2 , TEMPO	16.98	C-12 , CH_2 , TEMPO

Im IR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{TEMPO})]$ (**15**) können neben den Banden, die bereits bei $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ (**1a**) detektiert werden, weitere Banden beobachtet werden. Eine genauere Zuordnung gestaltet sich als schwierig. Die Bande bei 1374 oder bei 1161 cm^{-1} könnte einer C-N-Deformationsschwingung zugeordnet werden. Alle Banden mit genauen Wellenzahlen sind im experimentellen Teil der Arbeit gezeigt.

Durch langsames Eindunsten einer gesättigten Pentanlösung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{TEMPO})]$ (**15**) konnten rote Einkristalle erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass Komplex **15** in der primitiven Raumgruppe P2_1 mit zwei symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle kristallisiert. Die Kristallstruktur bestätigt einen side-on koordinierten TEMPO-Liganden, der an eine $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}$ -Einheit gebunden ist. Diese Koordination konnte bereits für $[\text{Cp}^{\text{Ar}}\text{Ni}(\text{TEMPO})]$ von Wolf beobachtet werden.^[15] Der Cyclopentadienylligand ist über eine η^5 -Koordinantion an ein Nickel(II)-Kation gebunden. Sowohl im Cyclopentadienylliganden als auch im TEMPO-Liganden liegt eine Fehlordnung vor. Die Fehlordnung im TEMPO-Liganden ist in Abbildung 4.61 dargestellt.

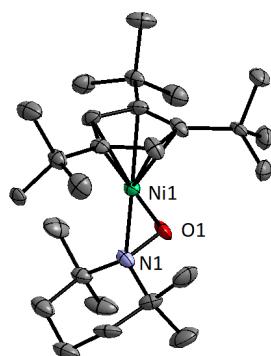


Abb. 4.60.: Festkörperstrukturstruktur von $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\text{TEMPO})]$ (**15**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und Fehlernungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

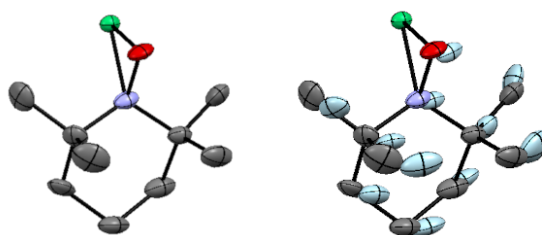


Abb. 4.61.: Der TEMPO-Ligand am Nickel. Links ohne, rechts mit Fehlrodrnung. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Das Centroid des Cyclopentadienylliganden ist 1.760 Å vom Nickelatom entfernt. Der Nickel-Stickstoff-Abstand beträgt 1.934 bzw. 1.977 Å und der Nickel-Sauerstoff-Abstand 1.835 bzw. 1.867 Å. Der Stickstoff-Sauerstoff-Abstand liegt bei 1.406 bzw. 1.389 Å. Die Abstände sind in Tabelle 4.54 zusammengefasst und vergleichbar mit den Abständen im Komplex $[\text{Cp}^{\text{Ar}} \text{Ni}(\text{TEMPO})]$ (Tabelle 4.55).^[15]

Auch die wichtigsten Winkel, die in Tabelle 4.54 angegeben sind, liegen im selben Bereich wie die Winkel im Komplex $[\text{Cp}^{\text{Ar}} \text{Ni}(\text{TEMPO})]$ (Tabelle 4.55).^[15] Die Winkel $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1-N1}$ und $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1-O1}$ betragen 167.04 bzw. 166.22° und 147.35 bzw. 149.93°. Im Dreieck aus Ni1, N1 und O1 liegen die Winkel zwischen 43 und 72°.

Tab. 4.54.: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{TEMPO})]$ (**15**).
Die Daten für den fehlgeordneten TEMPO-Liganden finden sich in den eckigen Klammern.

$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{TEMPO})]$ (15)			
Bindung	Abstand [Å]	Winkel	Größe [°]
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1}$	1.760	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1-N1}$	167.04 [166.22]
Ni1-N1	1.932(19) [1.977(17)]	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1-O1}$	147.35 [149.93]
Ni1-O1	1.835(13) [1.867(10)]	Ni1-O1-N1	71.8(9) [73.1(8)]
N1-O1	1.408(14) [1.389(13)]	N1-Ni1-O1	43.8(5) [42.3(4)]
		Ni1-N1-O1	64.4(8) [64.6(7)]

Tab. 4.55.: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{Cp}^{\text{Ar}}\text{Ni}(\text{TEMPO})]$ ^[15].
Die Daten für den fehlgeordneten TEMPO-Liganden finden sich in den eckigen Klammern.

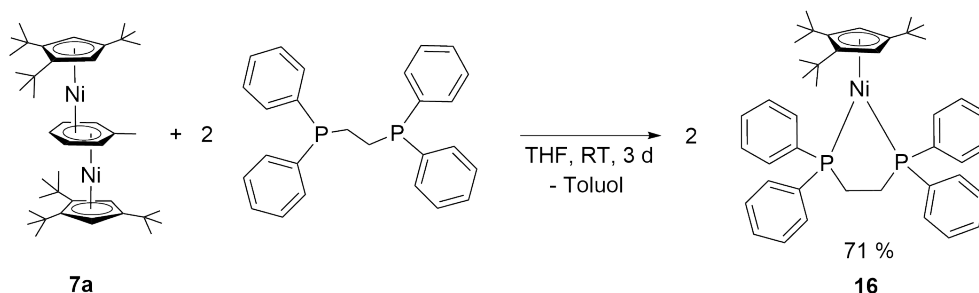
$[\text{Cp}^{\text{Ar}}\text{Ni}(\text{TEMPO})]$ ^[15]			
Bindung	Abstand [Å]	Winkel	Größe [°]
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1}$	1.7625(1)	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1-N1}$	168.466(6) [169.218(6)]
Ni1-N1	1.904(2)[1.949(2)]	Ni1-O1-N1	70.55(8) [72.85(8)]
Ni1-O1	1.843(1) [1.836(1)]	N1-Ni1-O1	42.98(6) [43.55(6)]
N1-O1	1.391(2) [1.391(2)]		

4.2.7. Reaktion von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Toluol})]$ mit dppe zu $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{dppe})]$ (**16**)

Die Verbindung $[\text{CpNi}(\text{dppe})]$ war bisher lediglich mit dem unsubstituierten Cyclopentadienylliganden bekannt. Sie wird als paramagnetischer dunkelblauer Feststoff beschrieben.^[11] EVANS-Messungen zeigen das Vorliegen eines mononuklearen Komplexes mit einem ungepaarten Elektron.^[11,102] Das EPR-Spektrum zeigt drei Triplets in der Form 1:2:1.^[11]

Die Synthese des Komplexes gelingt sowohl durch Umsetzung von $(\text{Diphos})\text{NiX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit NaCp ^[11] als auch durch Reduktion von CpNiL_2^+ mit Na/Hg .^[102]

Die erfolgreiche Synthese von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{PPh}_3)]$ (**12**) und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{I}i\text{Pr}_2\text{Me}_2)]$ (**13**) zeigt, dass $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) als Ni(I)-Quelle dient. Ein weiterer Ni(I)-Komplex soll mit dem zweizähnigen Ligand diphos (= 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) synthetisiert und charakterisiert werden.



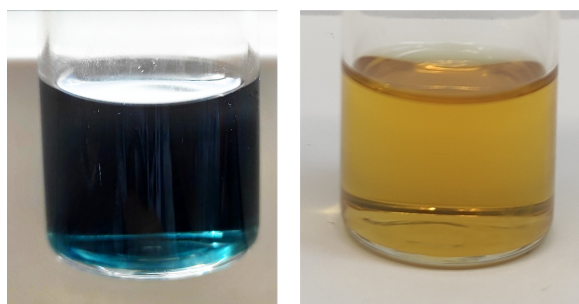
Schema 4.15.: Synthese von $[(1,2,4\text{-Tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl})\text{-}(1,2\text{-bis(diphenylphosphino)ethan)nickel(I)}]$ (**16**).

Die Umsetzung von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) mit zwei Äquivalenten diphos in THF führte bei Raumtemperatur bereits nach wenigen Minuten zu einer Farbänderung von violett nach grün-schwarz. Nach drei Tagen wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und das gewünschte Produkt mit Pentan aus dem Rückstand extrahiert. $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{dppe})]$ (**16**) konnte als dunkelgrüner Feststoff mit einer Ausbeute von 71 % erhalten werden. Die Elementaranalyse zeigt für den Kohlenstoffwert eine Abweichung von 0.7 %. Der Wasserstoffwert stimmt mit den theoretisch berechneten Wert überein (Tabelle 4.56). Der Schmelzpunkt von Verbindung **16** liegt bei über 180 °C.

Tab. 4.56.: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{dppe})]$ (**16**) ($M = 690.52 \text{ g/mol}$).

$\text{C}_{43}\text{H}_{53}\text{NiP}_2$	C [%]	H [%]
Theoriewert	74.79	7.74
Messwert	74.05	7.73

Eine blau-grüne THF-Lösung von $[(1,2,4\text{-Tri-}t\text{-}butyl\text{-cyclopentadienyl})(1,2\text{-bis}(\text{di-phenylphosphino})\text{ethan})\text{nickel}]$ (**16**) verfärbt sich bei Luftkontakt gelb (Abbildung 4.62).

**Abb. 4.62.:** $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{dppe})]$ (**16**) in THF unter Argonatmosphäre (links) und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{dppe})]$ (**16**) in THF nach kurzzeitigem Luftkontakt (rechts).

Der Komplex $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{dppe})]$ (**16**) besitzt ein ungepaartes Elektron und ist paramagnetisch. Ein ^1H -NMR-Spektrum wurde im Bereich von +100 bis -320 ppm aufgenommen. Zwischen 0 und 3 ppm können Signale beobachtet werden, die z.B. Pentan zugeordnet werden können und aus der Gloveboxatmosphäre stammen können. Signale bei 11, 14 und -153 ppm können einer Verunreinigung des Eduktes $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) zugeordnet werden. Dieses Nebenprodukt, wahrscheinlich $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-OH})]_2$, reagiert nie mit. Weitere Signale konnten nicht beobachtet werden.

In der Literatur werden keine NMR-Daten für $[\text{CpNi}(\text{dppe})]$ mitgeteilt.^[11,102]

Um die Entstehung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{dppe})]$ (**16**) zu belegen, wurde eine ESI-MS-Messung durchgeführt. Dabei konnte nur ein Signal mit einer Massenzahl von 689 m/z beobachtet werden, welches dem gewünschten Komplex **16** zugeordnet werden konnte. Abbildung 4.63 zeigt das experimentell erhaltene Isotopenmuster und die dazugehörige Simulation.

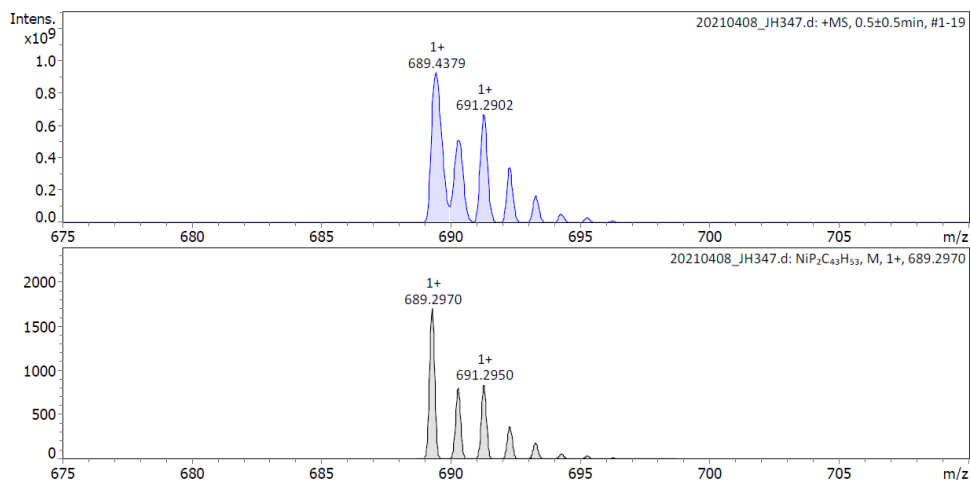


Abb. 4.63.: Aufgenommenes ESI-MS von $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\text{dppe})]$ (**16**) (oben) und dazugehörige Simulation (unten).

Wird der Komplex in einer Ionenfalle isoliert, kann er per CID (Collision induced dissociation) fragmentiert werden (Abbildung 4.64). Diese Fragmente konnten nicht weiter zugeordnet werden.

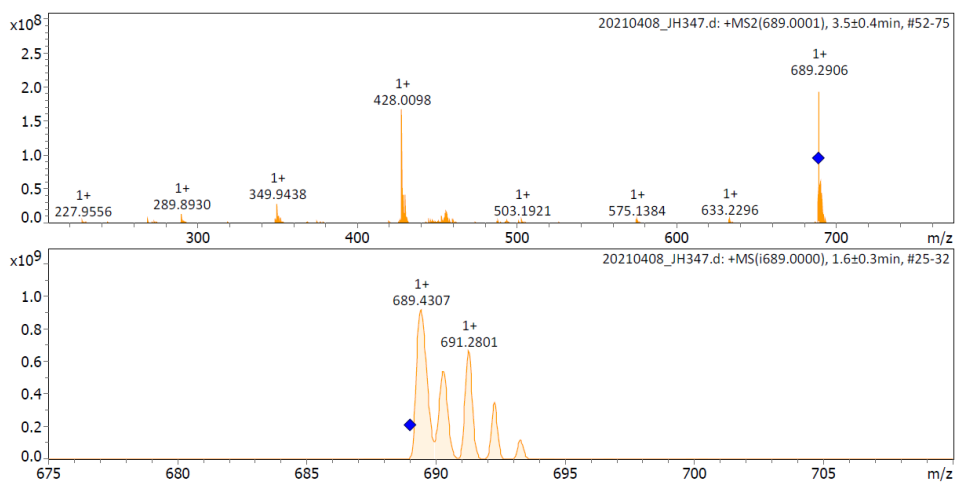


Abb. 4.64.: Fragmentierung von $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\text{dppe})]$ (**16**) per CID (oben) und isolierte Spezies bei 689 m/z (unten).

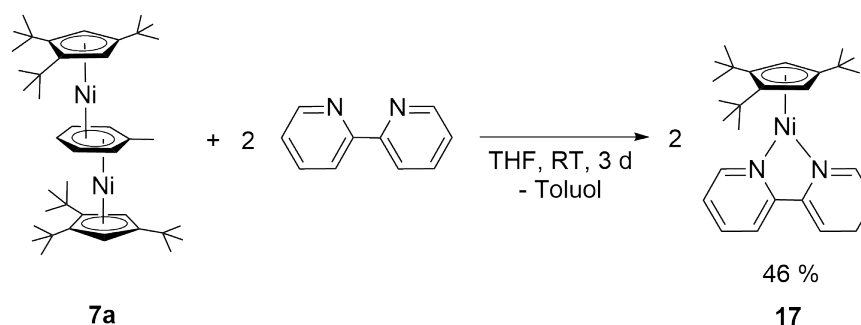
Das IR-Spektrum von $[(1,2,4\text{-Tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl})(1,2\text{-bis(diphenylphosphino)ethan)nickel(I)}]$ (**16**) zeigt neben den Banden, die dem alkylierten Cyclopentadienylliganden zugeordnet werden können (siehe Kapitel 3.3.1) weitere charakteristische Banden vom diphos-Liganden. Banden bei 3101 und 3054 cm^{-1} können den C-H-Valenzschwingungen der Aromaten bzw. der CH_2 -Gruppen zugeordnet werden.^[53] Bei 1435 cm^{-1} kann eine scharfe Bande für die P-Phenyl-Schwingung beobachtet

werden.^[53] Die C-H-Deformationsschwingung (out of plane), die auf fünf benachbarte H-Atome eines Aromaten hindeutet, kann bei 741 cm^{-1} detektiert werden und die Ringdeformationsschwingung, die ebenfalls auf einen monosubstituierten Aromaten hindeutet, bei 695 cm^{-1} .^[53] Die genauen Wellenzahlen der Banden für Verbindung **16** und deren Intensitäten sind im experimentellen Teil aufgeführt.

4.2.8. Reaktion von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ mit 2,2'-Bipyridin zu $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{bipy})]$ (**17**)

Die Reaktion des Nickelocens $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ mit 2,2'-Bipyridin bei 60 °C in THF ergab ein blau-violettes luftempfindliches Produkt. Die RSA zeigte, dass es sich dabei um den paramagnetischen 19 VE-Komplex $[\text{CpNi}(\text{bipy})]$ handelte. Der $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni}$ Abstand liegt bei 1.844 Å . Die Ni-N-Bindungen betragen $1.955(3)$ und $1.958(4)\text{ Å}$. Das EPR-Spektrum zeigt das Vorliegen einer Ni(I)-Spezies.^[11]

Die Umsetzung von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) mit 2,2'-Bipyridin sollte zeigen, ob der paramagnetische Komplex $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{bipy})]$ entsteht.



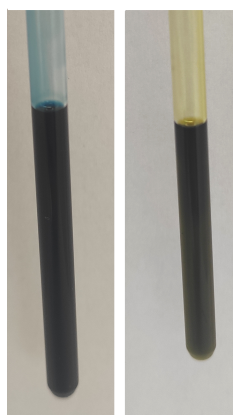
Schema 4.16.: Synthese von $[(1,2,4\text{-Tri-tert-butyl-cyclopentadienyl})(2,2'\text{-bipyridin})\text{nickel(I)}]$ (**17**).

Verbindung **7a** wurde in THF gelöst und zwei Äquivalente 2,2'-Bipyridin dazugegeben. Die Lösung färbte sich sofort von violett nach blau. Nach drei Tagen wurde das Lösungsmittel entfernt und der blau-violette Rückstand mit Pentan extrahiert, wonach eine blau-grüne Pentanlösung erhalten werden konnte. Wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, kann $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{bipy})]$ (**17**) als dunkelblauer Feststoff mit einer Ausbeute von 46 % erhalten werden. Die Elementaranalyse zeigt für den Kohlenstoffwert eine Abweichung von 0.6 %, der Wasserstoffwert eine Abweichung von 0.65 % und der Stickstoffwert weicht um 0.77 % von den berechneten Werten ab (Tabelle 4.57).

Tab. 4.57.: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{bipy})]$ (**17**) ($M = 448.29 \text{ g/mol}$).

$\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{Ni}$	C [%]	H [%]	N [%]
Theoriewert	72.34	8.32	6.25
Messwert	71.74	8.67	5.48

Der Komplex **17** ist hydrolyse- und oxidationsempfindlich. Eine blaue Lösung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{bipy})]$ (**17**) färbt sich nach kurzer Luftwirkung grün (Abbildung 4.65).

**Abb. 4.65.:** $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{bipy})]$ (**17**) in C_6D_6 unter Argonatmosphäre (links) und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{bipy})]$ (**17**) in C_6D_6 nach kurzzeitigem Luftkontakt (rechts).

Bei $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{bipy})]$ (**17**) handelt es sich um einen 19 VE-Komplex, der paramagnetisch ist. Daraus folgt, dass für den Komplex im ^1H -NMR-Spektrum verbreiterte Signale erwartet werden. Das ^1H -NMR-Spektrum wurde im Bereich von +40 bis -320 ppm aufgenommen und zeigt, genau wie das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{dppe})]$ (**16**), lediglich Signale im Bereich von 0 bis 7 ppm, sowie Signale bei 11, 14 und -153 ppm, die dem Nebenprodukt des Eduktes $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) zugeordnet werden können. Dieses Nebenprodukt, wahrscheinlich $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-OH})]_2$, reagiert nie mit. Weitere Signale können den Verunreinigungen bzw. Lösungsmittelsignalen, die aus der Gloveboxatmosphäre stammen können, zugeordnet werden. Weder für den Komplex $[\text{CpNi}(\text{bipy})]$ noch für $[\text{CpNi}(\text{dppe})]$ konnten in der Literatur NMR-Daten ausfindig gemacht werden.^[11,102]

Um die Entstehung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{bipy})]$ (**17**) zu belegen, wurde eine ESI-MS-Messung durchgeführt. Dabei konnte nur ein Signal mit einer Massenzahl von 447 m/z beobachtet werden, welches dem gewünschten Komplex **17** zugeordnet werden konnte. Abbildung 4.66 zeigt das experimentell erhaltene Isotopenmuster und die dazugehörige Simulation.

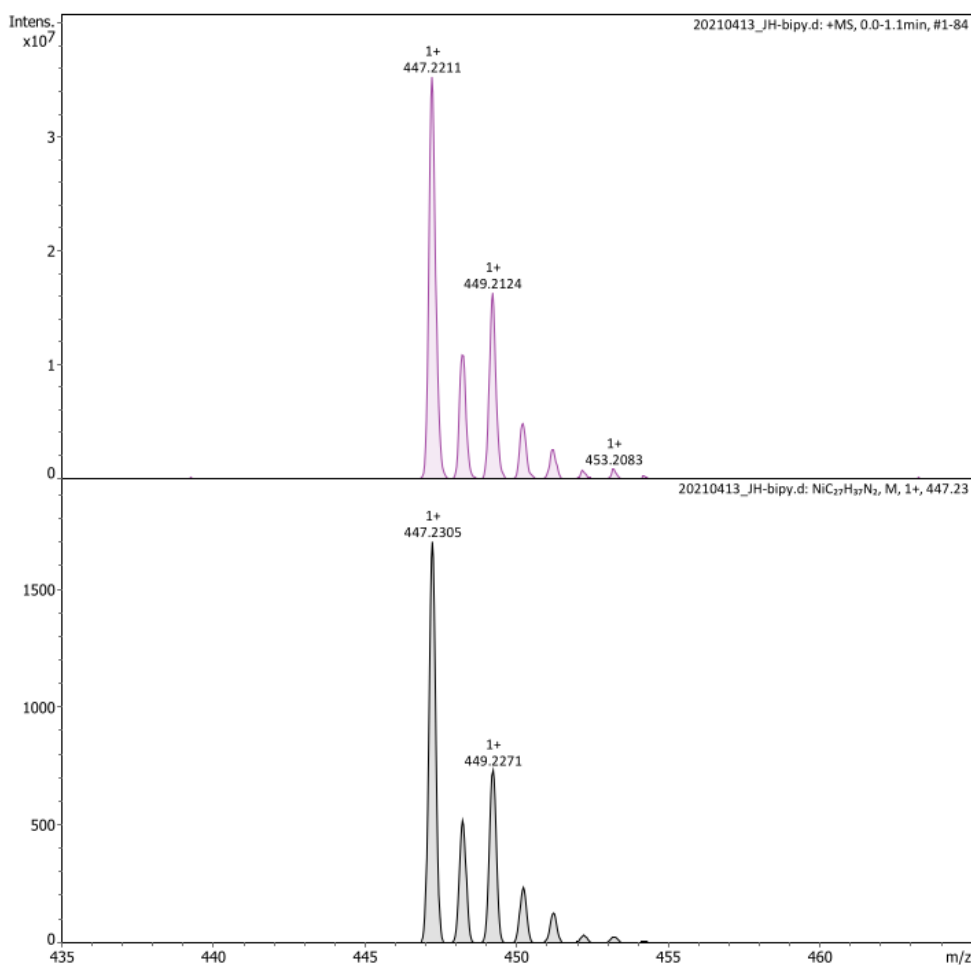


Abb. 4.66.: Aufgenommenes ESI-MS von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{bipy})]$ (**17**) (oben) und dazugehörige Simulation (unten).

Im IR-Spektrum von Komplex **17** werden neben den Banden für den alkylierten Cyclopentadienylliganden (siehe Kapitel 3.1.1) weitere Banden detektiert. Die Banden bei 1601 und 1579 können C=C- bzw. C=N-Valenzschwingungen zugeordnet werden.^[53] Die C-H-Deformationsschwingung (out of plane), die auf vier benachbarte H-Atome eines Aromaten hindeutet kann bei 741 cm^{-1} detektiert werden.^[53] Alle Wellenzahlen und deren Intensitäten finden sich im experimentellen Teil der Arbeit.

5. Weitere Nickel-Halbsandwichkomplexe

5.1. Halbsandwichkomplexe mit Triphenylphosphan

Schroll^[103] und *Schropp*^[104] konnten die ersten Halbsandwichkomplexe des Nickels mit Halogenido- und Triphenylphosphanliganden in den 60er Jahren erhalten. Dabei handelte es sich um $\text{CpNiCl(PPh}_3\text{)}$ und $\text{CpNiI(PPh}_3\text{)}$. *Schroll* stellte $\text{CpNiCl(PPh}_3\text{)}$ in einer zweistufigen Synthese her. Nickelchlorid wird mit zwei Äquivalenten Triphenylphosphan umgesetzt und das erhaltene $\text{Ni(PPh}_3\text{)}_2\text{Cl}_2$ wird mit Nickelocen versetzt.^[103] Kurze Zeit später konnten *van den Akker* und *Jellinek* die $\text{CpNiX(PPh}_3\text{)}$ -Komplexe ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) in einer einstufigen Synthese aus Nickelocen mit Triphenylphosphan und HX erhalten.^[105] *Hernandez* und *Royo* synthetisierten $[\text{CpNiX(PPh}_3\text{)}]$ -Komplexe ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) durch Reaktion von $\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2$ mit TiCp und erhielten Ausbeuten von 55-60 %.^[102]

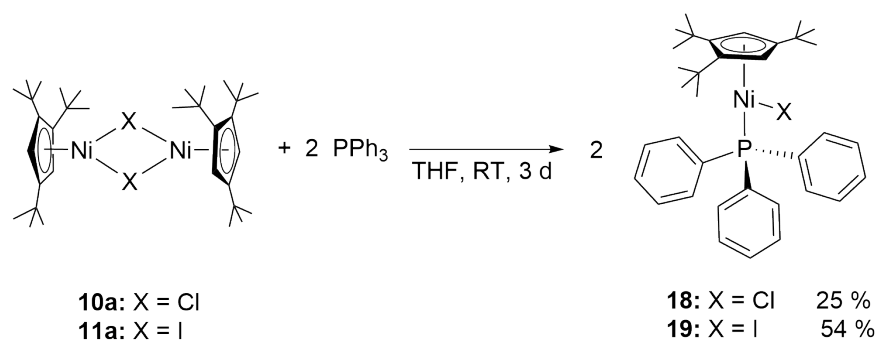
Die Umsetzung von $\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) mit LiCp^* oder Cp^*_2Ni mit Triphenylphosphan in CCl_4 führte zu Chlorido(pentamethylcyclopentadienyl)triphenylphosphan-nickel(II).^[106] Das entsprechende Bromidderivat kann durch Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ mit Triphenylphosphan^[41] oder $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ mit LiCp^* erhalten werden^[107]. Für die Synthese von $[\text{Cp}^*\text{NiI(PPh}_3\text{)}]$ kann $[\text{Cp}^*\text{Ni(CO)}]_2$ mit Iod umgesetzt werden und das erhaltene $[\text{Cp}^*\text{Ni(CO)I}]$ weiter mit Triphenylphosphan versetzt werden, wobei CO frei wird.^[107]

Die ersten Kristallstrukturen dieser Verbindungsklasse konnten erst in den 90ern erhalten werden, dabei handelte es sich um $\text{CpNiCl(PPh}_3\text{)}$ ^[108] und $^{\text{Me}}\text{CpNiI(PPh}_3\text{)}$ ^[109].

5.1.1. $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiX(PPh}_3\text{)}]$ mit $\text{X} = \text{Cl}$ (**18**) und $\text{X} = \text{I}$ (**19**)

Im Arbeitskreis Sitzmann wurden Bromido(cyclopentadienyl)triphenylphosphan-nickel(II)-Derivate nach der Vorschrift von *Kölle*^[41] mit sterisch anspruchsvollen Alkylcyclopentadienylliganden synthetisiert und charakterisiert.^[38,42,48] Ausgehend von $[\text{R}^*\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ ($\text{R}^*\text{Cp} = \text{Cp}^{\text{'''}}$ oder ^4Cp) mit zwei Äquivalenten Triphenylphosphan konnten in THF bei Raumtemperatur die gewünschten Nickelphosphankomplexe erhalten werden.

Diese Methode sollte hier genutzt werden, um Chlorido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)triphenylphosphan-nickel(II) (**18**) und Iodido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-triphenylphosphan-nickel(II) (**19**) darzustellen und zu charakterisieren.



Schema 5.1.: Synthese von
 Chlorido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)triphenylphosphan-nickel(II) (**18**)
 und Iodido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)triphenylphosphan-nickel(II) (**19**).

Die Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**10a**) bzw. $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-I})]_2$ (**11a**) mit zwei Äquivalenten Triphenylphosphan in THF bei Raumtemperatur lieferte Chlorido- (**18**) bzw. Iodido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)triphenylphosphan-nickel(II) (**19**). Die Verbindung **18** wurde als rosafarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 25 % und Verbindung **19** als dunkelroter Feststoff mit einer Ausbeute von 54 % gewonnen. Die Elementaranalyse zeigt, dass die Rohprodukte bereits als reiner Feststoff vorliegen (Tabelle 5.1). Die Schmelzpunkte betragen für $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$ (**18**) über 180 °C und für $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiI}(\text{PPh}_3)]$ (**19**) 168 bis 170 °C.

Tab. 5.1.: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$ (**18**) ($M = 589.84 \text{ g/mol}$)
 und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiI}(\text{PPh}_3)]$ (**19**) ($M = 681.30 \text{ g/mol}$).

$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$ (18)			$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiI}(\text{PPh}_3)]$ (19)		
$\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{ClNiP}$	C [%]	H [%]	$\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{INiP}$	C [%]	H [%]
Theoriewert	71.27	7.52	Theoriewert	61.70	6.51
Messwert	71.05	7.57	Messwert	62.87	6.71

Werden die diamagnetischen 18 VE-Komplexe **18** und **19** gelöst, zeigen sie erst nach mehreren Tagen an Luft eine Verfärbung. Während $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}(\text{PPh}_3)]^{[38]}$ und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiI}(\text{PPh}_3)]$ (**19**) in Pentan gut löslich sind, wird die Hauptmenge von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$ (**18**) bei der Extraktion mit Pentan als Rückstand erhalten. Hierbei ist es wichtig, dass Triphenylphosphan nicht im Überschuss eingesetzt wird, da es dann bei der Extraktion nicht mehr abgetrennt werden kann.



Abb. 5.1.: Von links nach rechts: $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$ (**18**) in THF, $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}(\text{PPh}_3)]$ in THF und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiI}(\text{PPh}_3)]$ (**19**) in THF unter Argonatmosphäre.

In den ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$ (**18**) und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiI}(\text{PPh}_3)]$ (**19**) werden jeweils fünf Signale im Bereich von 0 bis 10 ppm detektiert (Tabelle 5.2, Abbildung 5.2 und 5.3). Im Aromatenbereich können die Signale der Protonen der Phenylgruppen des Triphenylphosphanliganden als zwei Multipletts detektiert werden. Die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen in 4-Position können bei 1.34 bzw. 1.35 ppm und die Protonen in 1,2-Position bei 1.39 bzw. 1.43 ppm beobachtet werden. Das Integralverhältnis liegt bei 1:2. Die Protonen am Cyclopentadienyling treten bei 4.55 bzw. 4.84 ppm in Resonanz. Weitere Signale können den Lösungsmitteln Pentan und THF zugeordnet werden.

Die Signale im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$ (**18**) sind wegen der hohen Konzentration verbreitert. Bei einer geringeren Konzentration sind die Signale schärfer und die Signale im Aromatenbereich besser aufgelöst.

Tab. 5.2.: ^1H -NMR-Daten von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$ (**18**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6) und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiI}(\text{PPh}_3)]$ (**19**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$		$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiI}(\text{PPh}_3)]$			
Verschiebung	Integral	Verschiebung	Integral	Mult.	Zuordnung
δ [ppm]		δ [ppm]			
8.15 – 7.95	6H	8.02 – 7.99	6H	m	H-9 , <i>o</i> -CH, Phenyl
7.11 – 6.95	9H	7.03 – 7.01	9H	m	H-10 und H-11 , <i>m</i> - und <i>p</i> -CH, Phenyl
4.55	2H	4.84	2H	s	H-7 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$, CH
1.39	18H	1.43	9H	s	H-1 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1.34	9H	1.35	18H	s	H-4 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$

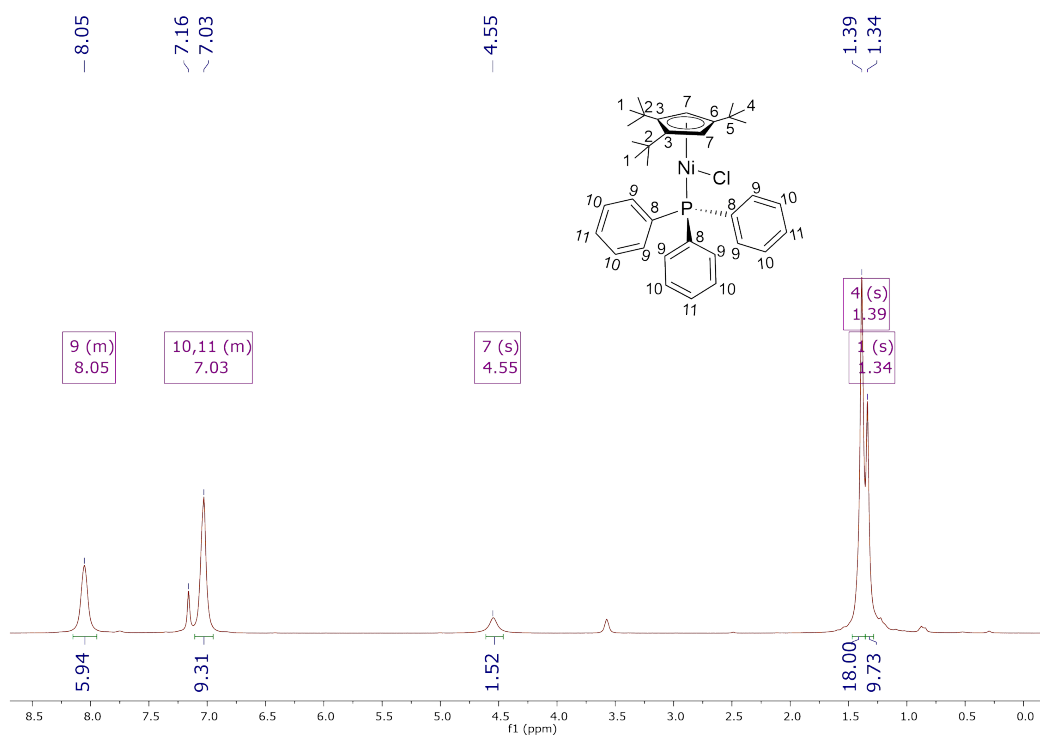


Abb. 5.2.: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}''' \text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$ (18) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

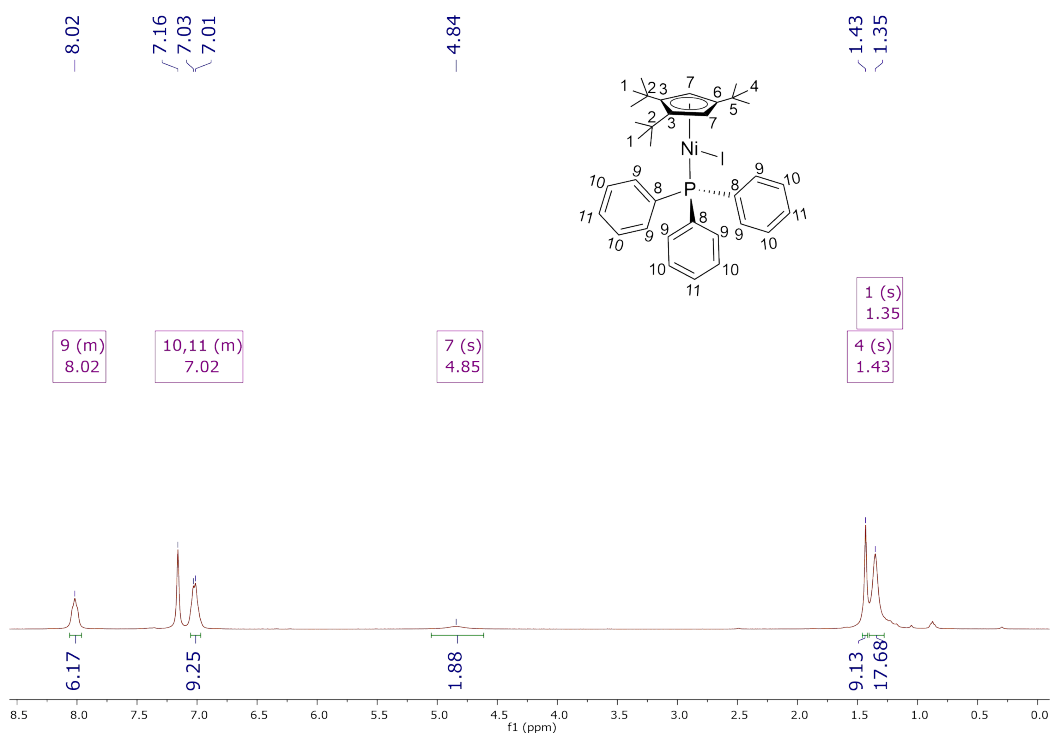


Abb. 5.3.: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}''' \text{NiI}(\text{PPh}_3)]$ (19) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Sowohl im ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **18** als auch im Spektrum von **19** können zwischen 31 und 34 ppm vier Signale den Kohlenstoffatomen der *tert*-Butyl-Gruppen zugeordnet werden. Die unsubstituierten Kohlenstoffatome am Cyclopentadienylring treten bei 85.33 bzw. 87.36 ppm in Resonanz. Diese Signale können trotz einer hohen Konzentration in der Probe nur als schwaches, breites Signal beobachtet werden, wenn die Signalhöhe stark vergrößert dargestellt wird. Für $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$ (**18**) können bei 124.59 und 128.89 ppm die substituierten Kohlenstoffatome am Cyclopentadienylring beobachtet werden. Für $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiI}(\text{PPh}_3)]$ (**19**) werden die substituierten Kohlenstoffatome bei 125.06 und 125.67 ppm detektiert. Die Zuordnungen erfolgten mit Hilfe der HMQC-Spektren.

In den meisten Fällen ist die $^1J(\text{C,P})$ -Kopplung größer als die $^2J(\text{C,P})$ -Kopplung. Im Fall von Triphenylphosphan beträgt die $^1J(\text{C,P})$ -Kopplung jedoch nur 13 Hz und die $^2J(\text{C,P})$ -Kopplung 20 Hz^[53]. Mit Hilfe des ^1H - ^{13}C -HMQC-Spektrums wurde dem ipso-Kohlenstoffatom das Signal bei 135.20 bzw. 135.76 ppm zugeordnet. Die Kohlenstoffatome in *ortho*-Position treten bei 134.19 bzw. 135.31 ppm in Resonanz. Für $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$ (**18**) kann ein Dublett mit einer Kopplung von 44 Hz detektiert werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiI}(\text{PPh}_3)]$ (**19**) kann das Signal nur als Singulett detektiert werden. Die Signale bei 130.26 bzw. 130.24 ppm können den Kohlenstoffatomen in *meta*-Position zugeordnet werden. Die Signale der Kohlenstoffatome in *para*-Position werden vom Lösungsmittelsignal überlagert.

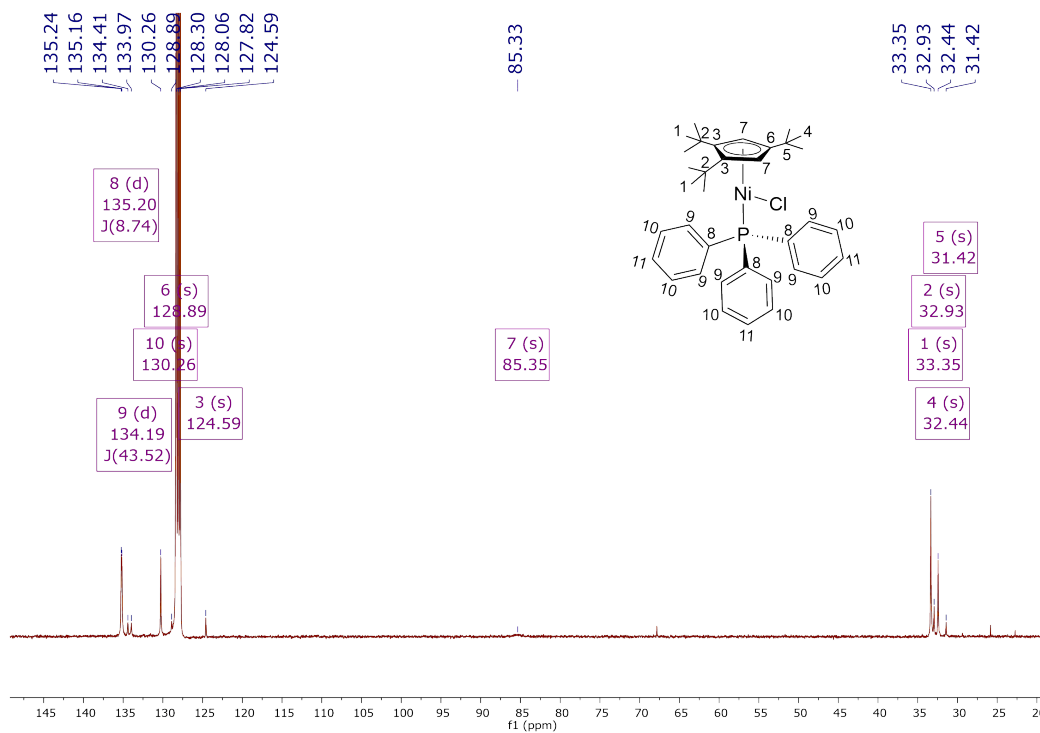


Abb. 5.4.: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}'''\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$ (**18**) (100 MHz, 298 K, C_6D_6).

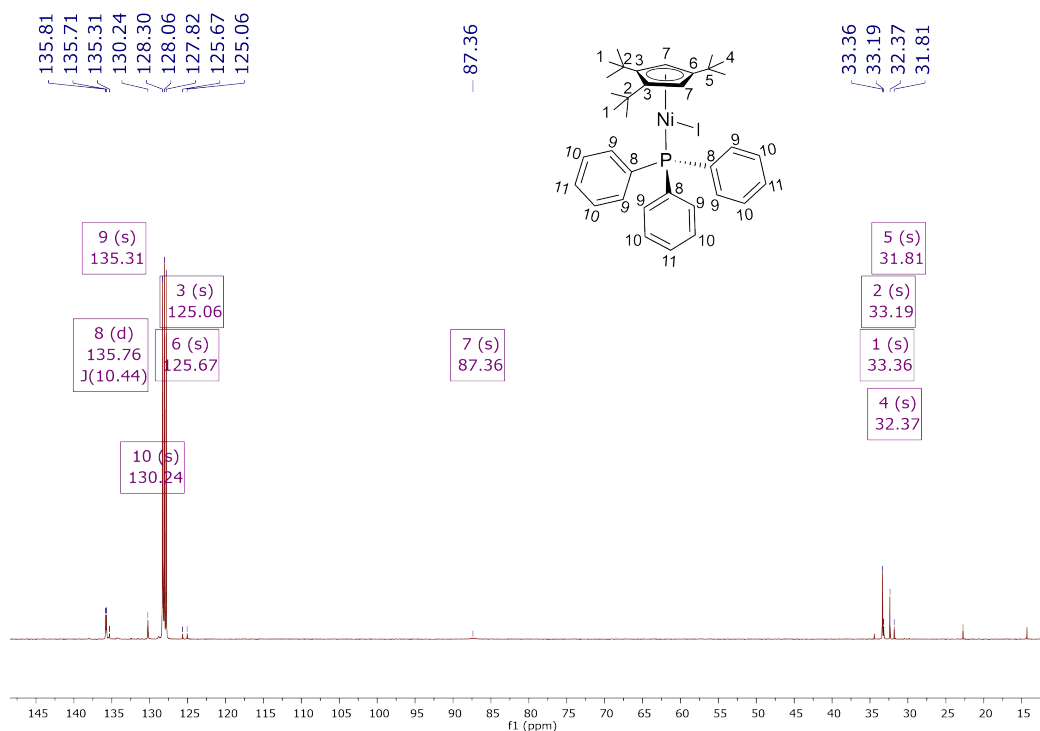


Abb. 5.5.: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}'''\text{NiI}(\text{PPh}_3)]$ (**19**) (100 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 5.3.: ^{13}C -NMR-Daten von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$ (**18**) (100 MHz, 298 K, C_6D_6) und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiI}(\text{PPh}_3)]$ (**19**) (100 MHz, 298 K, C_6D_6).

$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiI}(\text{PPh}_3)]$	
Verschiebung δ [ppm]	Verschiebung δ [ppm]	Zuordnung
135.20, d $^1J(\text{C,P}) = 9 \text{ Hz}$	135.76, d $^1J(\text{C,P}) = 10 \text{ Hz}$	C-8 , <i>i</i> -C, Phenyl
134.19, d $^2J(\text{C,P}) = 44 \text{ Hz}$	135.31, s*	C-9 , <i>o</i> -CH, Phenyl
130.26 überlagert von C_6D_6	130.24 überlagert von C_6D_6	C-10 , <i>m</i> -CH, Phenyl C-11 , <i>p</i> -CH, Phenyl
128.89	125.67	C-6 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$, $\text{C}(\text{tBu})$
124.59	125.06	C-3 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$, $\text{C}(\text{tBu})$
85.35	87.36	C-7 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$, CH
33.35	33.36	C-1 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$ - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
32.93	33.19	C-2 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$ - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
32.44	32.37	C-4 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$ - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
31.42	31.81	C-5 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$ - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$

* = Bei diesem Signal müsste es sich um ein Dublett handeln mit einer $^2J(\text{C,P})$ -Kopplung.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird für die Triphenylphosphanliganden von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$ (**18**) ein Signal bei 40.26 ppm und für die Triphenylphosphanliganden von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})\text{I}(\text{PPh}_3)]$ (**19**) ein Signal bei 50.52 ppm detektiert. Während das freie Triphenylphosphan bei -6 ppm^[53] in Resonanz tritt, wird bei Cyclopentadienylnickelkomplexen mit tertiären Phosphanen eine Tieffeldverschiebung beobachtet.^[38]

Tab. 5.4.: ^{31}P -NMR-Daten von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$ (**18**) (162 MHz, 298 K, C_6D_6) und $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})\text{I}(\text{PPh}_3)]$ (**19**) (162 MHz, 298 K, C_6D_6).

$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$ (18)		$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})\text{I}(\text{PPh}_3)]$ (19)	
Verschiebung	Verschiebung	Mult.	Zuordnung
δ [ppm]	δ [ppm]		
40.26	50.52	s	PPh_3

Die IR-Spektren von Verbindung **18** und **19** zeigen Schwingungsbanden des alkylierten Cyclopentadienylliganden, wobei die Wellenzahlen der Banden leicht verschoben sind gegenüber $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ (**1a**) (siehe Tabelle 3.5). Weiterhin ähneln die Spektren dem IR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{PPh}_3)]$ (**12**). Die aromatischen C-H-Valenzschwingungen liegen bei 3075 bzw. 3072 und 3055 cm^{-1} .^[53] Die Ober- und Kombinationsschwingungen der Aromaten werden im Bereich von 2000-1800 cm^{-1} mit einer geringen Intensität detektiert.^[53] Charakteristisch für die P-Phenyl-Schwingung ist die Bande bei 1432 bzw. 1435 cm^{-1} .^[53] Die H-Deformationsschwingung (out of plane), die auf fünf benachbarte H-Atome eines Aromaten hindeutet, kann bei 738 bzw. 747 cm^{-1} detektiert werden und die Ringdeformationsschwingung, die ebenfalls auf einen monosubstituierten Aromaten hindeutet, bei 699 bzw. 698 cm^{-1} .^[53] Die genauen Wellenzahlen der Banden für Verbindung **18** und **19** und deren Intensitäten sind im experimentellen Teil aufgeführt.

Von $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiCl}(\text{PPh}_3)$ (**18**) konnten durch Eindunsten einer gesättigten Pentanlösung rosarote Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit acht symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle. Der $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Ligand ist über eine η^5 -Koordination an das Nickelkation gebunden. Am Metallzentrum befinden sich ein Chloridoligand und ein neutraler Triphenylphosphanligand. Der $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Ligand zeigt eine Fehlordnung, die durch die Rotation der *tert*-Butyl-Gruppen zustande kommt.

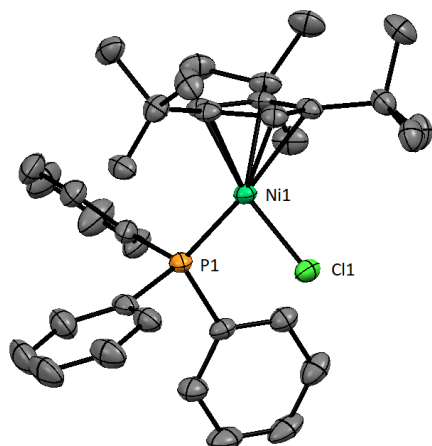


Abb. 5.6.: Festkörperstruktur von $\text{Cp}''' \text{NiCl}(\text{PPh}_3)$ (**18**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und Fehlordnungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Abstand zwischen dem Nickelkation und dem Zentrum des Cyclopentadienylliganden liegt bei 1.772 Å. Der Abstand des Chloridoanions zum Metallzentrum beträgt 2.187 Å und der Ni1-P1-Abstand 2.182 Å. Der Winkel $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1-Cl1}$ liegt bei 129.42° und der $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1-P1}$ -Winkel bei 137.91° . Der P1-Ni1-Cl1-Winkel beträgt 92.64° . Alle Werte liegen im erwarteten Bereich für Cyclopentadienylnickeltriphenylphosphanhalogenid-Komplexe^[38,42,48,108] (Tabelle 5.6).

Im Kalottenmodell ist die Abschirmung des Metalls erkennbar (Abbildung 5.7). In Tabelle 5.5 sind ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{Cp}''' \text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$ (**18**) aufgelistet.

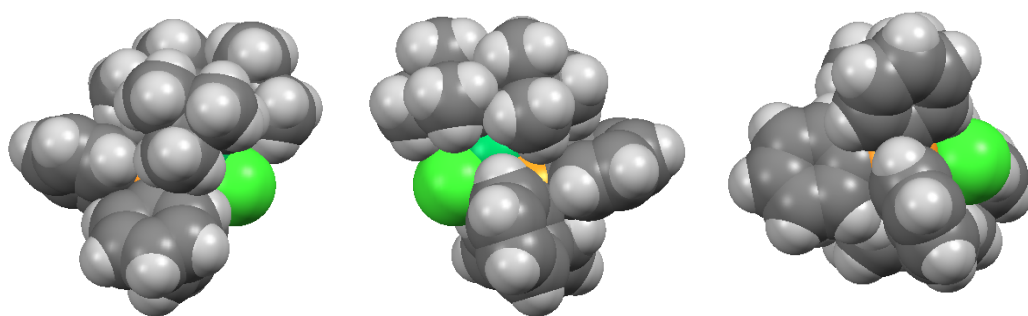


Abb. 5.7.: Festkörperstruktur von $[\text{Cp}''' \text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$ (**18**) als Kalottenmodell. Die Fehlordnung ist zur besseren Übersicht ausgeblendet.

Tab. 5.5.: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$ (**18**).

$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$ (18)			
Bindung	Abstand [Å]	Winkel	Größe [°]
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1}$	1.772	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1-Cl1}$	129.42
Ni1-Cl1	2.1873(5)	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1-P1}$	137.90
Ni1-P1	2.1817(5)	P1-Ni1-Cl1	92.645(19)

Tabelle 5.6 zeigt ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{CpNiCl}(\text{PPh}_3)]^{[108]}$, $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}(\text{PPh}_3)]^{[38]}$ und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{PPh}_3)]$ (**12**), die zum Vergleich aufgelistet sind. Alle Abstände und Winkel von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$ (**18**) liegen im erwarteten Bereich.

Tab. 5.6.: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{CpNiCl}(\text{PPh}_3)]^{[108]}$, $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}(\text{PPh}_3)]^{[38]}$ und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{PPh}_3)]$ (**12**).

	$[\text{CpNiCl}(\text{PPh}_3)]^{[108]}$	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}(\text{PPh}_3)]^{[38]}$	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{PPh}_3)]$ (12)
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1}$ [Å]	1.754*	1.778	1.762
Ni1-X [Å]	2.176(1)	2.3134(6)	-
Ni1-P1 [Å]	2.160(1)	2.185	2.1424(5)
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1-X}$ [°]	129.43*	128.30*	-
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1-P1}$ [°]	134.21*	138.36*	153.68
P1-Ni1-X [°]	96.08(4)	93.31(3)	-

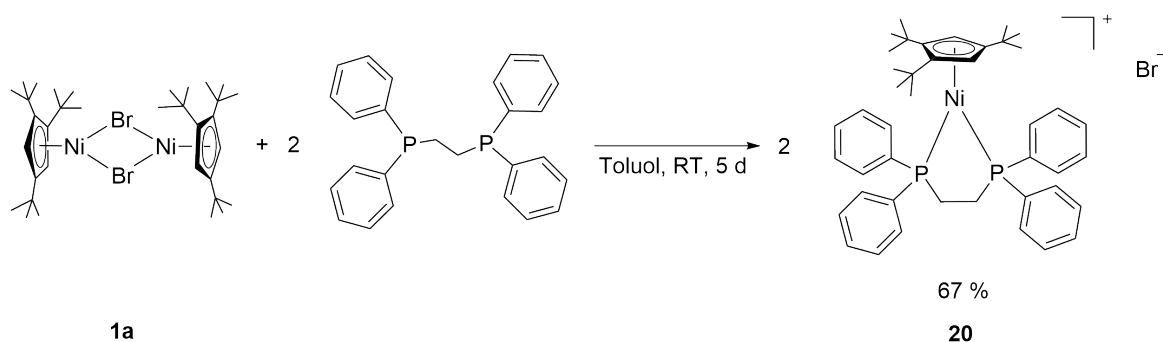
* = Ermittelt aus dem .cif-File der Verbindung

5.2. Halbsandwichkomplex mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan

5.2.1. $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{dppe})]\text{Br}$ (**20**)

Kationische Nickel(II)(diphenylphosphan)-Komplexe wurden bisher nur mit unsubstituierten Cyclopentadienylliganden^[102,110–114] oder mit Methylcyclopentadienylliganden^[109] synthetisiert. Dabei wurden als Gegenanion Cl^- ^[110,114], Br^- ^[114], I^- ^[113,114] BF_4^- ^[102,111,112] oder NCS^- ^[109] verwendet. Der erste Komplex dieser Art wurde von *Sato* synthetisiert. Dabei wurde $[\text{CpNiPBu}_3\text{Cl}]$ mit dppe in Benzol umgesetzt und $[\text{CpNi}(\text{dppe})]\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{Cl}$ erhalten.^[110] Der Komplex $[\text{CpNi}(\text{dppe})]\text{I}$ kann durch Umsetzung von Cp_2Ni , dppe und LiI hergestellt werden^[113] oder durch Addition von Wasser an $[(\text{CpNiI})_2-\mu-(\text{diphos})]$.^[114] Ein anderer Syntheseweg für $[\text{CpNi}(\text{dppe})]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ergibt sich durch Addition von Wasser an $[\text{CpNi}(\text{diphos})]_2\text{NiX}_4$.^[114] *Hernandez* zeigte noch einen anderen Weg auf, in dem er $\text{NiX}_2(\text{dppe})$ mit TiCp und TiBF_4 umsetzte und $[\text{CpNi}(\text{dppe})]\text{BF}_4$ erhielt.^[102] Zwanzig Jahre nach der Synthese von *Sato* synthetisierten *Ballester et al.* die ersten Komplexe mit dem Methylcyclopentadienylliganden. Ausgehend von $[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ni}(\text{X})\text{PPh}_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{NCS}$) mit dppe werden die Komplexe $[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ni}(\text{dppe})]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{NCS}$) erhalten.^[109] Bisher konnten keine Kristallstrukturen der $[\text{CpNi}(\text{dppe})]\text{X}$ -Komplexe erhalten werden.

Für die Herstellung von Komplex **20** sollte dieselbe Synthesestrategie verwendet werden wie für die Cyclopentadienylnickeltriphenylphosphan-halogenidkomplexe. Als Lösungsmittel wurde Toluol verwendet, nach der Vorschrift von *Liddle* für die $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{Fe}(\text{X})(\text{dppe})]$ -Komplexe ($\text{R}^{\text{Cp}} = \text{Cp}, \text{Cp}^*, \text{Cp}', \text{Cp}''$ und Cp^{tt} , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).^[115]



Schema 5.2.: Synthese von [Bromido(1,2,4-tri-tert-butylcyclopentadienyl)(1,2-bis-(diphenylphosphino)ethan)nickel(II)] (**20**).

Nach der Zugabe von zwei Äquivalenten 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan zu $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**), gelöst in Toluol, färbte sich die Lösung sofort hellgrün und ein grüner Feststoff fiel aus. Durch Waschen mit Pentan und Toluol kann Bromido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)1,2-bis(diphenylphosphino)ethan-nickel(II) (**20**) als hellgrüner Feststoff gewonnen werden. Das Produkt wurde noch einmal im Ölpumpenvakuum getrocknet, um das Toluol vollständig zu entfernen. Die Elementaranalyse zeigt, dass sich auch nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum ein Molekül Toluol im Komplex befindet (Tabelle 5.7). Unter Berücksichtigung eines Toluol-Moleküls kann **20** mit einer Ausbeute von 67 % erhalten werden. Auch nach mehrstündigem Trocknen enthält der Komplex noch 0.5 Äquivalente Toluol, die sowohl im NMR-Spektrum als auch in der Elementaranalyse nachgewiesen werden können. Der Schmelzpunkt liegt bei über 180 °C.

Tab. 5.7.: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{dppe})]\text{Br}$ (**20**) ($M = 770.43 \text{ g/mol}$).

$\text{C}_{43}\text{H}_{53}\text{BrNiP}_2$	C [%]	H [%]
Theoriewert	67.04	6.93
Theoriewert $\text{C}_{43}\text{H}_{53}\text{BrNiP}_2 + \text{C}_7\text{H}_8$ ($M = 862.57 \text{ g/mol}$)	69.92	7.13
Messwert	69.76	7.17

$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{dppe})]\text{Br}$ (**20**) ist in Pentan, THF und Toluol unlöslich. Der Komplex kann in Aceton gelöst werden. Bei Luftkontakt kann zunächst keine Farbänderung beobachtet werden.



Abb. 5.8.: $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{dppe})]\text{Br}$ (**20**) in $\text{Aceton-}d_6$ unter Argonatmosphäre.

Für die Signalzuordnung im NMR wurde Komplex **20** in Pentan statt Toluol synthetisiert und nur mit Pentan gewaschen, da im ^{13}C -NMR Signale von **20** und Toluol überlagern könnten. Die Elementaranalyse zeigte in diesem Fall eine größere Abweichung im Kohlenstoff- und Wasserstoffwert.

Das ^1H -NMR-Spektrum vom 18 VE-Komplex **20** zeigt, dass es sich, wie erwartet, um einen diamagnetischen Komplex handelt. Im Bereich von 0-8 ppm können alle Signale detektiert werden (Abbildung 5.9, Tabelle 5.8). Die Protonen der *tert*-Butylgruppen treten bei 0.94 und 1.14 ppm mit einem Integral von 18 und 9 in Resonanz. Das Signal bei 5.51 ppm lässt sich den Ringprotonen des Cyclopentadienylrings zuordnen. Mit einem Integral von 4 können bei 2.77 ppm die Methylenprotonen als sehr schwaches, breites Signal beobachtet werden. Die Protonen der Aromaten treten bei 7.65 und 7.58 ppm und 7.91 ppm in Resonanz.

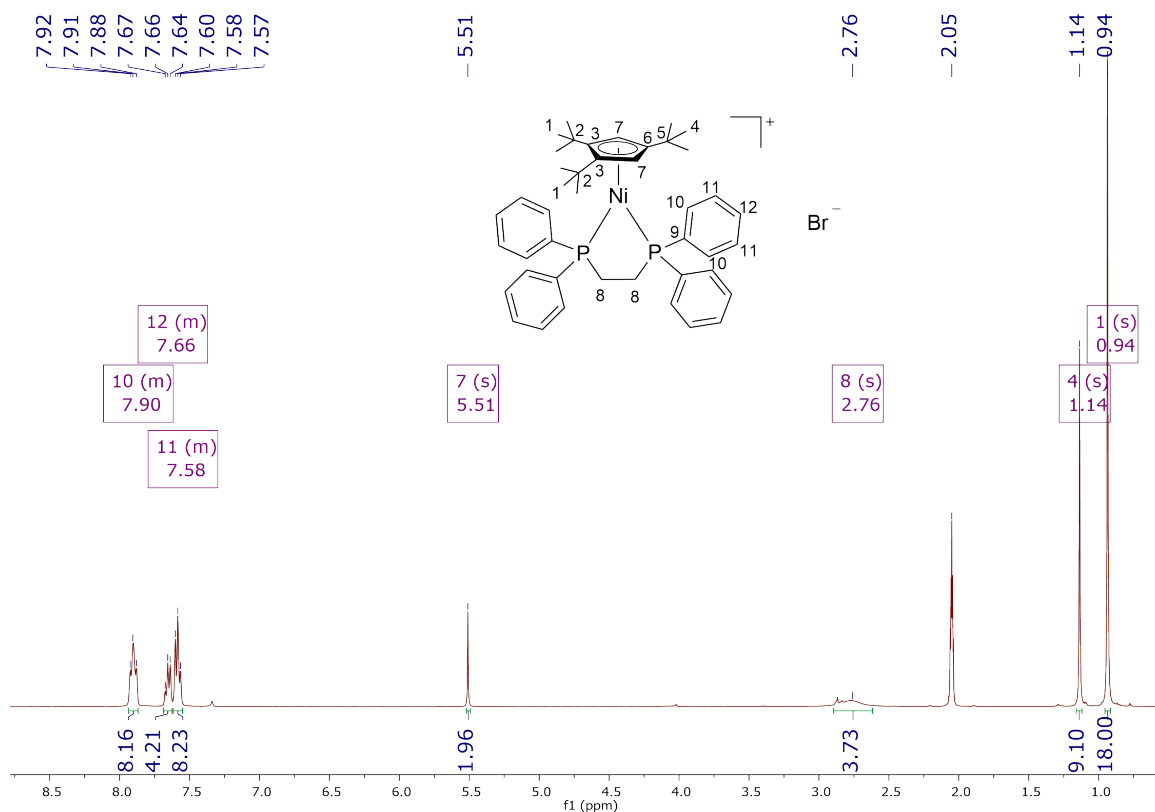


Abb. 5.9.: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\text{dppe})]\text{Br}$ (**20**) (400 MHz, 298 K, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$).

Tab. 5.8.: ^1H -NMR-Daten von $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\text{dppe})]\text{Br}$ (**20**) (400 MHz, 298 K, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$).

Verschiebung δ [ppm]	Multiplizität	Integral	Kopplungskonstante J [Hz]	Zuordnung
7.88-7.92	m	8H	-	H-10 , <i>o</i> -CH, Phenyl
7.64-7.67	m	4H	-	H-12 , <i>p</i> -CH, Phenyl
7.57-7.60	m	8H	-	H-11 , <i>m</i> -CH, Phenyl
5.51	s	2H	-	H-7 , Cp''' , CH
2.76	br	4H	-	H-8 , CH_2
1.14	s	9H	-	H-4 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
0.94	s	18H	-	H-1 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden zehn Signale detektiert (Abbildung 5.10, Tabelle 5.9). Zwischen 31 und 34 ppm können vier Signale den Kohlenstoffatomen der *tert*-Butylgruppen zugeordnet werden. Bei 92.57 ppm treten die unsubstituierten Kohlenstoffatome am Cyclopentadienylring in Resonanz. Die substituierten Kohlenstoffatome können bei 123.71 und 127.37 ppm detektiert werden. Die Methylenprotonen, sowie das Kohlenstoffatom C-9 in der Phenylgruppe können nicht detektiert werden. Zwischen 130 und 135 ppm werden drei Signale beobachtet, die den Kohlenstoffatomen der aromatischen Sechsringe am Phosphor zugeordnet werden können. Das Signal für das Kohlenstoffatom in *ortho*-Stellung liegt als breites Signal vor und die Kohlenstoffatome in *meta*-Stellung als Triplett.

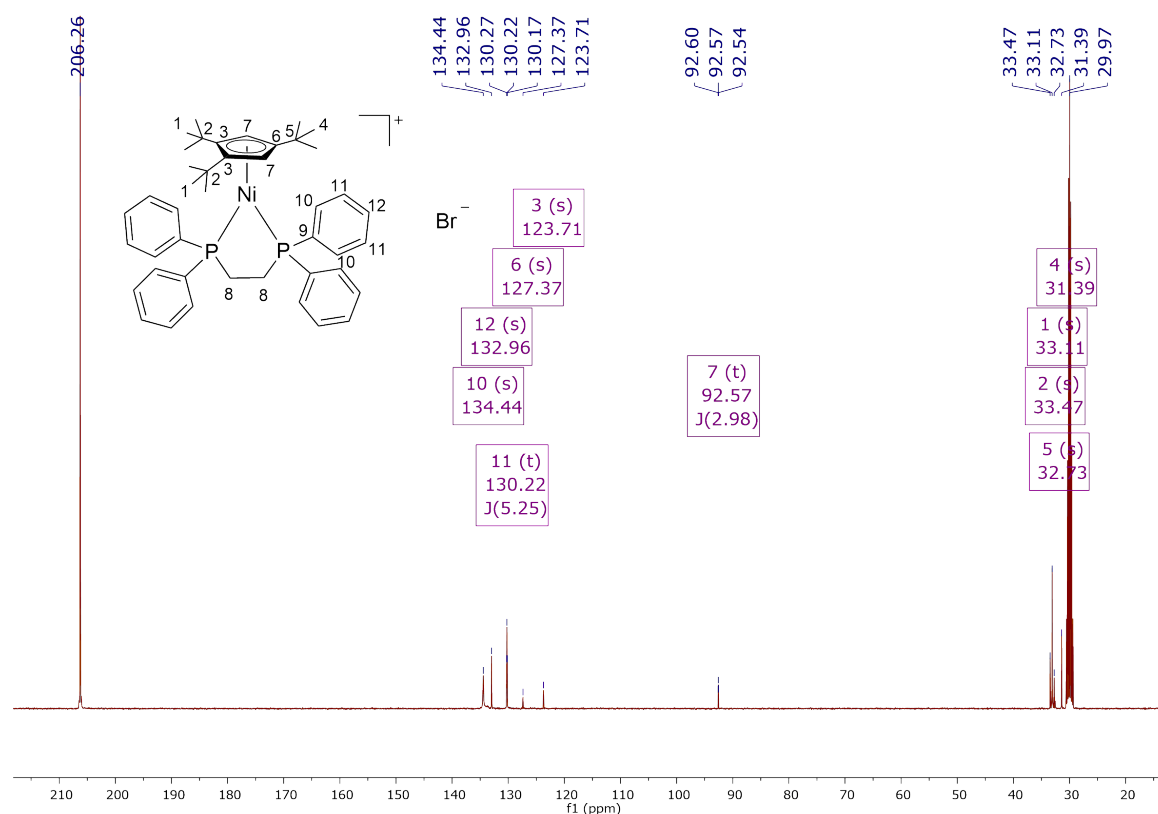


Abb. 5.10.: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\text{dppe})]\text{Br}$ (**20**) (100 MHz, 298 K, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$).

Tab. 5.9.: ^{13}C -NMR-Daten von $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\text{dppe})]\text{Br}$ (**20**) (100 MHz, 298 K, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$).

Verschiebung δ [ppm]	Zuordnung
134.44	br, C-10 , <i>o</i> -CH, Phenyl
132.96	C-12 , <i>p</i> -CH, Phenyl
130.22	t, C-11 , <i>m</i> -CH, Phenyl
127.37	C-6 , Cp''' , $\text{C}(\text{tBu})$
123.71	C-3 , Cp''' , $\text{C}(\text{tBu})$
92.57	t, C-7 , Cp''' , CH
33.47	C-2 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
33.11	C-1 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
32.73	C-5 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
31.39	C-4 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **20** wird für den Liganden 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan ein Signal bei 64.21 ppm detektiert.

Tab. 5.10.: ^{31}P -NMR-Daten von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{dppe})]\text{Br}$ (**20**) (162 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 298 K).

Verschiebung δ [ppm]	Multiplizität	Zuordnung
64.21	s	$(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$

Das IR-Spektrum von Verbindung **20** zeigt Schwingungsbanden des alkylierten Cyclopentadienylliganden, wobei die Wellenzahlen der Banden leicht verschoben zu $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) vorliegen (siehe Tabelle 3.5). Die Schwingungsbanden bei 3071 und 3052 cm^{-1} entsprechen den aromatischen C-H-Valenzschwingungen.^[53] Im Bereich von $2000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ werden mit einer geringen Intensität die Ober- und Kombinationschwingungen bei Aromaten detektiert.^[53] Die Bande bei 1431 cm^{-1} ist charakteristisch für die P-Phenyl-Schwingung.^[53] Die H-Deformationsschwingung (out of plane), die auf fünf benachbarte H-Atome eines Aromaten hindeutet kann bei 744 cm^{-1} detektiert werden und die Ringdeformationsschwingung, die ebenfalls auf einen monosubstituierten Aromaten hindeutet bei 699 cm^{-1} .^[53] Die genauen Wellenzahlen der Banden für Verbindung **20** und deren Intensität sind im experimentellen Teil aufgeführt.

Zwei Versuche, Kristalle zu vermessen, die aus einer Methylenchlorid:Pentan-Lösung (3:1) kristallisierten, scheiterten. Beim ersten Versuch konnten Zwillingskristalle nicht vermessen werden. Beim zweiten Versuch hatten die Kristalle, deren Zusammensetzung noch auf $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{dppe})]\text{Br} \cdot 1.5\text{ CH}_2\text{Cl}_2$ geschätzt werden konnte, bereits einen Teil des Methylenchlorids verloren und waren daher für eine Messung unbrauchbar.

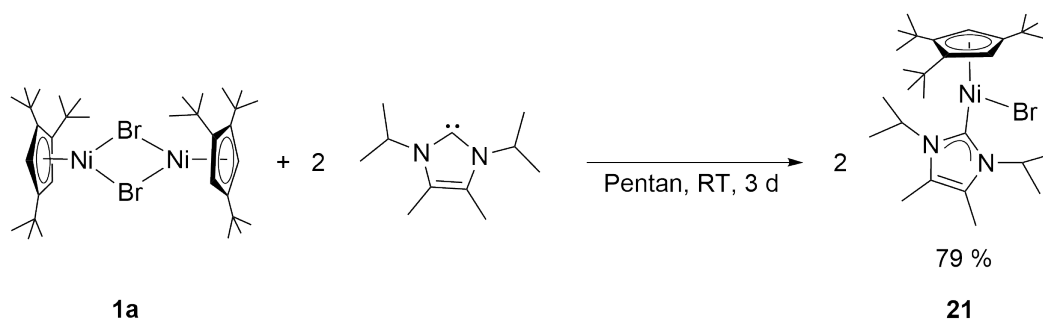
5.3. Halbsandwichkomplexe mit *N*-Heterocyclischen Carbenen

Cyclopentadienylnickel(II)komplexe mit *N*-Heterocyclischen Carbenen können auf verschiedene Arten synthetisiert werden. Ausgehend vom Nickelocen Cp_2Ni mit verschiedenen Imidazoliumsalzen gelang die Synthese von $\text{CpNi}(1,3\text{-Dimesitylimidazol-2-yliden})\text{Cl}^{[116]}$, $\text{CpNi}(1,3\text{-Bis}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{imidazol-2-yliden})\text{Cl}^{[117]}$ und $\text{CpNi}(1,3\text{-Dimethylimidazol-2-yliden})\text{I}^{[118]}$. $\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{NHC})\text{X}$ -Komplexe konnten nicht durch Austausch von Cp_2Ni gegen Cp^*_2Ni erhalten werden, sondern durch Reaktion von LiCp^* mit $\text{Ni}(\text{acac})_2$ und Imidazoliumsalzen^[118]. In einer Eintopfreaktion konnte *Schäfer* $\text{CpNi}(\text{I}i\text{Pr}_2\text{Me}_2)\text{Cl}$ ausgehend von dem entsprechenden freien Carben, HCp und NiCl_2 erhalten.^[119] Eine weitere Möglichkeit $\text{CpNiX}(\text{NHC})$ -Komplexe zu erhalten, zeigen *Radius et al.*^[120] Dabei wurde $\text{NiBr}_2(\text{DME})$ zunächst mit Imidazol-2-yliden umgesetzt und die erhaltene Verbindung weiter mit LiCp^* .

5.3.1. $[\text{Cp}^*\text{NiBr}(\text{I}i\text{Pr}_2\text{Me}_2)]$ (**21**)

Neben $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{I}i\text{Pr}_2\text{Me}_2)]$ (**13**) (siehe Kapitel 4.2.4) sollte der 18 VE-Komplex $[\text{Cp}^*\text{NiBr}(\text{I}i\text{Pr}_2\text{Me}_2)]$ (**21**) synthetisiert und charakterisiert werden.

Der Komplex sollte dabei nach der Vorschrift von *Walter*^[121] synthetisiert werden, der $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu\text{-I})]_2$ mit freien *N*-Heterocyclischen Carbenen umsetzte. 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden wurde von *S. Lauk* nach einer Vorschrift von *Kuhn* und *Kratz*^[122] synthetisiert und zur Verfügung gestellt.



Schema 5.3.: Synthese von [Bromido(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)(1,2,4-tri-tert-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**21**).

Nach Zugabe von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden zu **1a** in Pentan bei Raumtemperatur konnte ein sofortiger Farbumschlag von dunkelrot nach himbeerrot beobachtet werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels konnte **21** als rosafarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 79 % erhalten werden. Die Elementaranalyse zeigt, dass das Rohprodukt bereits als reiner Feststoff vorliegt (Tabelle 5.11). Der Schmelzpunkt von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**21**) liegt zwischen 147 und 150 °C.

Tab. 5.11.: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**21**) ($M = 552.30 \text{ g/mol}$).

$\text{C}_{28}\text{H}_{49}\text{BrN}_2\text{Ni}$	C [%]	H [%]	N [%]
Theoriewert	60.89	8.94	5.07
Messwert	60.40	8.91	5.12

Während der 17 VE-Komplex $[\text{1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}(1,2,4\text{-tri-}t\text{-tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(I)}]$ (**13**) in C_6D_6 eine gelbe Farbe zeigt, liegt der 18 VE-Komplex $[\text{Bromido}(1,3\text{-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden})(1,2,4\text{-tri-}t\text{-tert-butyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)}]$ (**21**) in C_6D_6 als rosafarbene Lösung vor (Abbildung 5.11). Bei Luftkontakt zeigt **21**, im Gegensatz zu $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**13**), keine Farbänderung. Nach mehreren Tagen ohne Schutzgas fällt jedoch ein farbloser Feststoff aus und im $^1\text{H-NMR}$ kann der Komplex nicht mehr detektiert werden.

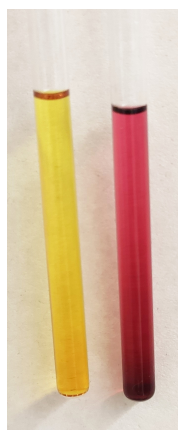


Abb. 5.11.: $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**13**) in C_6D_6 unter Argonatmosphäre (links), $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**21**) in C_6D_6 unter Argonatmosphäre (rechts).

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, dass der 18 VE-Komplex **21** diamagnetisch ist. Zwischen 0 und 10 ppm können sieben Signale beobachtet werden (Abbildung 5.12, Tabelle 5.12). Die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen in 4-Position können bei 1.23 ppm beobachtet werden und die Protonen in 1,2-Position bei 1.54 ppm. Die Protonen am Cyclopentadienylnring treten bei 5.25 ppm in Resonanz. Die Protonen der Isopropylgruppen des NHC-Liganden können bei 1.33 und 1.66 ppm als Dubletts detektiert werden. Das Signal bei 1.63 ppm kann den Protonen der Methylgruppen an der C-C-Doppelbindung des NHC-Liganden zugeordnet werden. Bei 7.20 ppm können die Methinprotonen der Isopropylgruppen detektiert werden. Hierbei müsste es sich um ein Septett mit einem Integral von 2 handeln. Das Signal wird jedoch vom C_6D_6 -Signal überlagert.

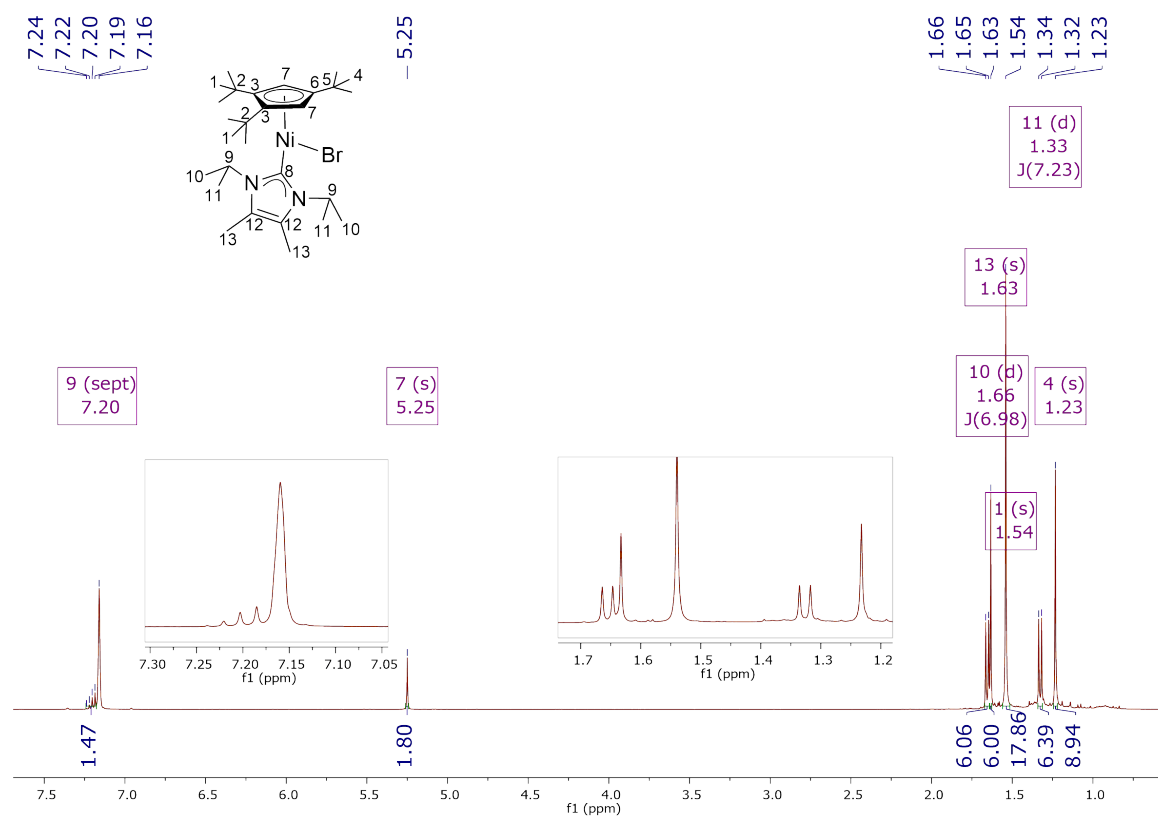


Abb. 5.12.: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}''' \text{NiBr}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**21**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 5.12.: ^1H -NMR-Daten von $[\text{Cp}''' \text{NiBr}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**21**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Multiplizität	Integral	Kopplungskon- stante J [Hz]	Zuordnung
7.20	sept*	2H	*	H-9 , $\text{IiPr}_2\text{Me}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$
5.25	s	2H	-	H-7 , Cp''' , CH
1.66	d	6H	$^3J_{HH} = 6.98$	H-10 oder H-11 $\text{IiPr}_2\text{Me}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$
1.63	s	6H	-	H-13 , $\text{IiPr}_2\text{Me}_2\text{-CH}_3$
1.54	s	18H	-	H-1 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1.33	d	6H	$^3J_{HH} = 7.23$	H-10 oder H-11 $\text{IiPr}_2\text{Me}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$
1.23	s	9H	-	H-4 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$

* = Bei diesem Signal müsste es sich um ein Septett mit einer Kopplungskonstante von ca. 7 Hz handeln. Das Signal wird vom Signal des Lösungsmittels C_6D_6 überlagert.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum können die Signale der Kohlenstoffatome der *tert*-Butyl-Gruppen im Bereich von 30 bis 34 ppm detektiert werden. Das Signal für die Kohlenstoffatome der CH-Gruppen des Fünfrings tritt bei 92.49 ppm in Resonanz. Bei einer Verschiebung von 116.04 und 116.10 ppm können die Kohlenstoffatome des Ringgerüsts, an denen sich die *tert*-Butyl-Substituenten befinden, beobachtet werden. Die Kohlenstoffatome der Methylgruppen am NHC-Liganden treten bei 10.26 ppm in Resonanz und die Kohlenstoffatome der Isopropylgruppen am Stickstoff des NHC-Liganden bei 22.06 und 22.13 ppm. Das Signal bei 54.91 ppm kann den Methinprotonen der Isopropylgruppen zugeordnet werden. Die Kohlenstoffatome der C=C-Bindung im NHC-Liganden können bei 126.77 ppm detektiert und das Carben Kohlenstoffatom bei 165.82 ppm. Für die Zuordnung der chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum dient ein ^1H - ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrum.

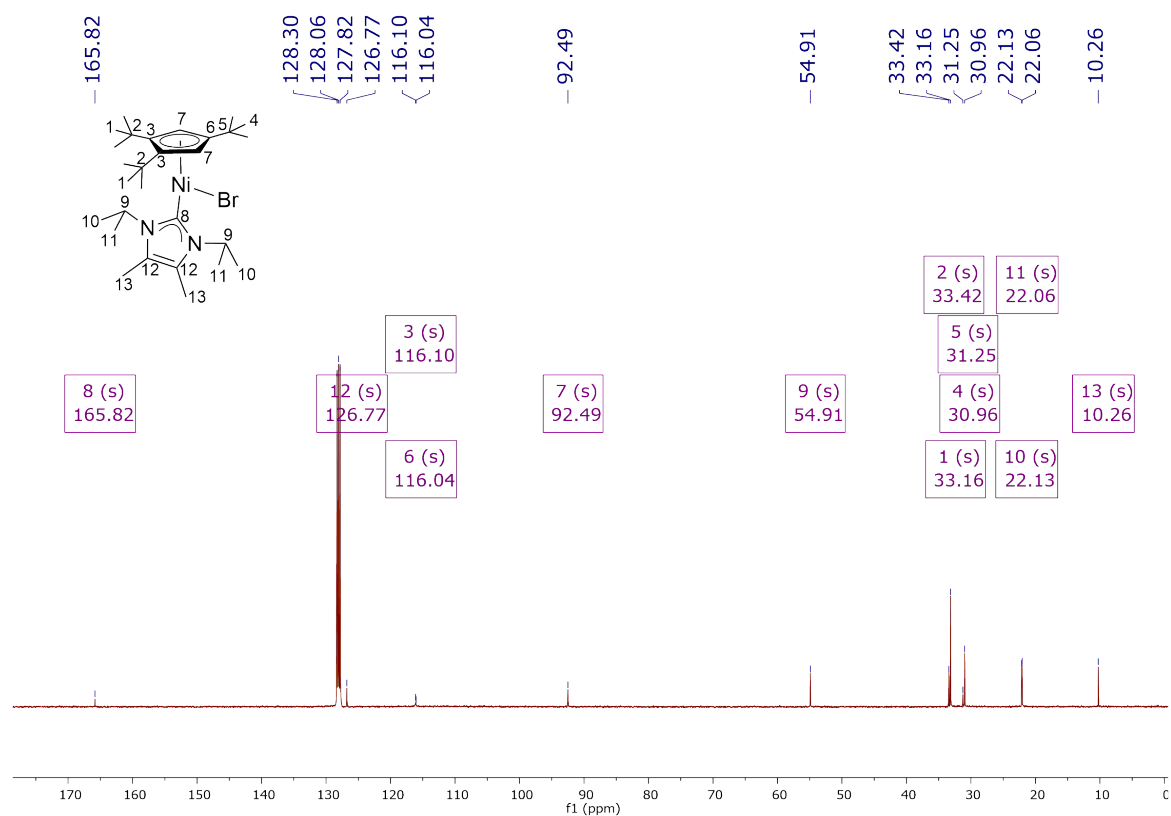


Abb. 5.13.: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}''' \text{NiBr}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**21**) (100 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 5.13.: ^{13}C -NMR-Daten von $[\text{Cp}''' \text{NiBr}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**21**) (100 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Zuordnung	Verschiebung δ [ppm]	Zuordnung
165.82	C-8 , Carben C	31.25	C-5 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
126.77	C-12 , $\text{C}=\text{C}$	30.96	C-4 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
116.10	C-3 , Cp''' , $\text{C}(\text{tBu})$	22.13	C-10 oder C-11 , $\text{IiPr}_2\text{Me}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$
116.04	C-6 , Cp''' , $\text{C}(\text{tBu})$	22.06	C-10 oder C-11 , $\text{IiPr}_2\text{Me}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$
92.49	C-7 , Cp''' , CH	10.26	C-13 , CH_3
54.91	C-9 , $\text{IiPr}_2\text{Me}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$		
33.42	C-2 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$		
33.16	C-1 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$		

Im IR-Spektrum können ähnliche Banden wie für $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) gefunden werden (siehe Kapitel 3.3.1). Die genauen Wellenzahlen sind im experimentellen Teil zu finden.

Durch Eindunsten einer gesättigten Pentanlösung konnten rosarote Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Der Komplex **21** kristallisiert in der Raumgruppe C2/c mit acht symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle. Der $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Ligand bindet über eine η^5 -Koordination an das Nickelzentrum. Weiterhin koordinieren ein Bromidoanion und ein neutraler NHC-Ligand an das Metallzentrum (Abbildung 5.14).

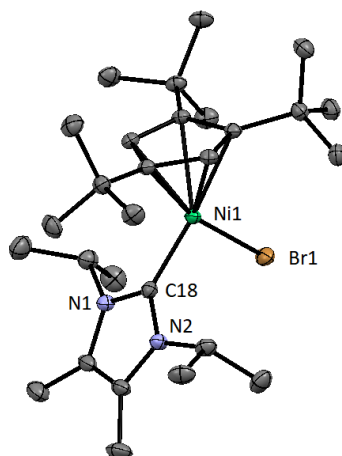


Abb. 5.14.: Festkörperstrukturstruktur von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**21**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Abstand zwischen dem Cyclopentadienylcentroid und dem Nickelatom beträgt 1.793 Å. Dieser Abstand ist vergleichbar mit anderen Abständen von $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni(II)}$ -Komplexen, zum Beispiel $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**10a**) oder $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-I})]_2$ (**11a**), die einen Abstand von 1.789 Å besitzen. Der Abstand vom Nickelzentrum zum Bromidoanion beträgt 2.333 Å und der Abstand zum Carben-C-Atom des NHC-Liganden 1.893 Å. Die Abstände sind vergleichbar mit $[\text{CpNiCl}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$.^[119] Die $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1-Br1}$ - und $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1-C18}$ -Winkel liegen zwischen 133 und 136°. Der C18-Ni1-Br1-Winkel beträgt fast 90°.

Im Kalottenmodell ist zu sehen, dass der Bromidoligand nicht vollständig von den anderen Liganden verdeckt wird. Weiterhin wird der räumliche Aufwand der Cyclopentadienylliganden veranschaulicht (Abbildung 5.15).

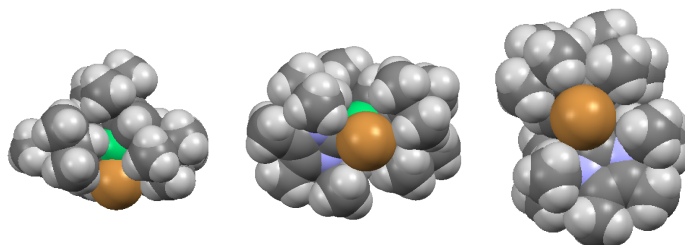


Abb. 5.15.: Festkörperstrukturstruktur von $\text{Cp}''' \text{NiBr}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)$ (**21**) als Kalottenmodell.

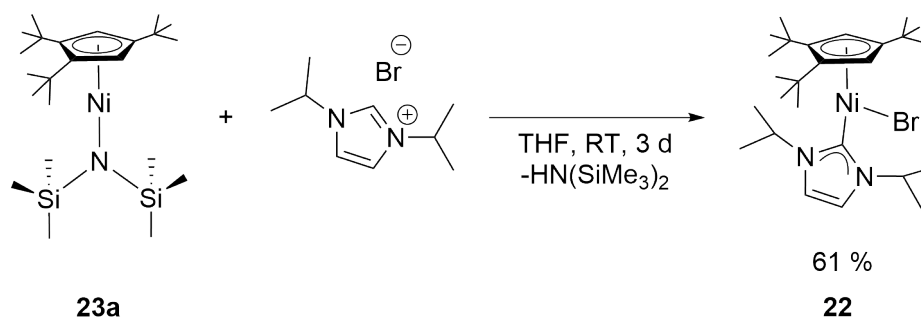
Tab. 5.14.: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{Cp}''' \text{NiBr}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**21**), $[\text{Cp}''' \text{FeI}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]^{[121]}$ und $[\text{Cp}''' \text{CrBr}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]^{[56]}$.

	$[\text{Cp}''' \text{NiBr}(\text{NHC})]$ (21)	$[\text{Cp}''' \text{FeI}(\text{NHC})]$ [121]	$[\text{Cp}''' \text{CrBr}(\text{NHC})]$ [56]
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-M}$ [Å]	1.793	2.00	1.984
M-X [Å]	2.3333(3)	2.71039(19)	2.4573(5)
$\text{M-C}(\text{NHC})$ [Å]	1.8927(14)	2.1244(12)	2.127(2)
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-M-X}$ [°]	133.28	124.26	128.34
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-M-C}(\text{NHC})$ [°]	136.67	132.48	139.70
$\text{C}(\text{NHC})\text{-M-X}$ [°]	89.24(4)	103.23(3)	91.93(6)

5.3.2. $[\text{Cp}''' \text{NiBr}(\text{IiPr}_2)]$ (**22**)

Durch Umsetzung von $\text{Cp}^* \text{FeN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit den Imidazoliumsalzen 1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid bzw. 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazoliumchlorid konnten $\text{Cp}^* \text{FeCl}(\text{NHC})$ -Komplexe erhalten werden.^[123] Dabei fungiert die Bis(trimethylsilyl)-amid-Gruppe von $\text{Cp}^* \text{FeN}(\text{SiMe}_3)_2$ als Brönsted Base und deprotoniert die Imidazoliumsalze. In der Diplomarbeit^[40] wurden bereits Versuche unternommen $^5\text{CpNiN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Imidazoliumsalzen umzusetzen. Jedoch wurde als Lösungsmittel Pentan verwendet. Aus Zeitgründen konnten damals keine weiteren Versuche unternommen werden.

Die Umsetzung sollte nun mit $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**23a**) und THF als Lösungsmittel wiederholt werden. Der Komplex **23a** wurde bereits von *Schädlich* synthetisiert und charakterisiert und wird in Kapitel 6.1.1 noch einmal vorgestellt.^[39] 1,3-Diisopropylimidazoliumbromid wurde von *S. Lauk* nach einer bekannten Synthesevorschrift^[124] synthetisiert und zur Verfügung gestellt.



Schema 5.4.: Synthese von [Bromido(1,3-diisopropylimidazol-2-yliden)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**22**).

$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**23a**) wurde mit 1,3-Diisopropylimidazoliumbromid in THF bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung konnte [Bromido(1,3-diisopropylimidazol-2-yliden)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**22**) als hellroter Feststoff mit einer Ausbeute von 61 % erhalten werden. Die Elementaranalyse zeigt, dass das Rohprodukt bereits als reiner Feststoff vorliegt (Tabelle 5.15). Der Schmelzpunkt von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}(\text{IiPr}_2)]$ (**22**) liegt über 180 °C.

Tab. 5.15.: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}(\text{IiPr}_2)]$ (**22**) ($M = 524.25 \text{ g/mol}$).

$\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{BrN}_2\text{Ni}$	C [%]	H [%]	N [%]
Theoriewert	59.57	8.65	5.34
Messwert	59.62	8.69	5.30

[Bromido(1,3-diisopropylimidazol-2-yliden)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**22**) zeigt, genau wie [Bromido(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (**21**) bei Luftkontakt keine Farbänderung. Bei beiden Komplexen handelt es sich um 18 VE-Komplexe. Nach mehreren Tagen ohne Schutzgas fällt auch hier ein farbloser Feststoff aus und im ^1H -NMR kann der Komplex nicht mehr detektiert werden.



Abb. 5.16.: $[\text{Cp}''' \text{NiBr}(\text{IiPr}_2)]$ (**22**) in C_6D_6 unter Argonatmosphäre.

Der diamagnetische Komplex $[\text{Cp}''' \text{NiBr}(\text{IiPr}_2)]$ (**22**) kann vollständig mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwischen 0 und 10 ppm sieben Signale für Komplex **22** (Abbildung 5.17, Tabelle 5.16). Die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen in 4-Position treten bei 1.18 ppm in Resonanz und die Protonen in 1,2-Position bei 1.51 ppm. Das Integralverhältnis liegt bei 1:2. Die Protonen am Cyclopentadienylring können bei 5.24 ppm beobachtet werden. Die Protonen der Isopropylgruppen des NHC-Liganden können bei 1.15 und 1.53 ppm detektiert werden. Bei beiden Signalen müsste es sich um ein Dublett handeln mit einem Integral von 6, jedoch überlagert das Signal bei 1.53 ppm mit dem Signal der Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen in 1,2-Position bei 1.51 ppm. Das Signal bei 1.53 ppm wird nur als Singulett mit einem Integral von 3 detektiert. Das Signal bei 6.53 ppm kann den Protonen an der C-C-Doppelbindung des NHC-Liganden zugeordnet werden und das Signal bei 6.50 ppm als Septett den Methinprotonen der Isopropylgruppen.

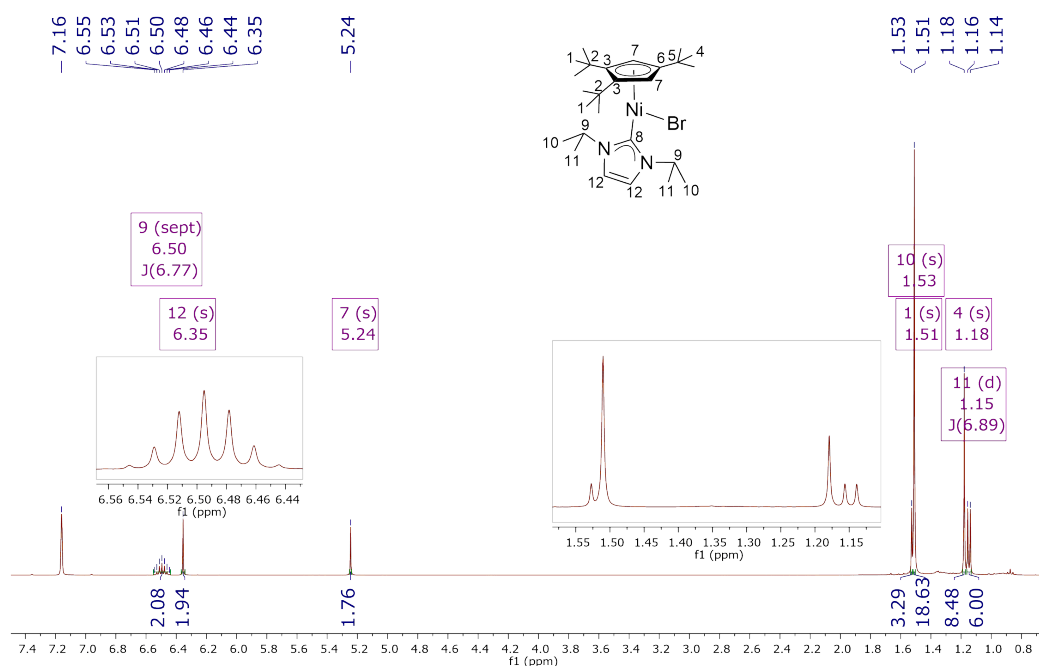


Abb. 5.17.: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}'''\text{NiBr}(\text{IiPr}_2)]$ (**22**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 5.16.: ^1H -NMR-Daten von $[\text{Cp}'''\text{NiBr}(\text{IiPr}_2)]$ (**22**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Multi- plizität	Integral	Kopplungskonstante J [Hz]	Zuordnung
6.50	sept	2H	$^3J_{HH} = 6.77$	H-9 , $\text{IiPr}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$
6.35	s	2H	-	H-12 , CH
5.24	s	2H	-	H-7 , Cp''' , CH
1.53	s*	3H*	-	H-10 oder H-11 , $\text{IiPr}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$
1.51	s	18H	-	H-1 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1.18	s	9H	-	H-4 , Cp''' , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1.15	d	6H	$^3J_{HH} = 6.89$	H-10 oder H-11 , $\text{IiPr}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$

* = Bei diesem Signal müsste es sich um ein Dublett mit einem Integral von 6 Protonen und einer Kopplungskonstante von ca. 7 Hz handeln. Das Signal wird von den Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen in 1,2-Position bei 1.51 ppm überlagert, weshalb es nur als Singulett mit einem Integral von drei Protonen angezeigt wird.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten die Signale der Kohlenstoffatome der *tert*-Butyl-Gruppen im Bereich von 30 bis 34 ppm in Resonanz. Das Signal für die Kohlenstoffatome der CH-Gruppen des Fünfrings wird bei 92.11 ppm detektiert. Die Signale bei 116.35 und 117.93 ppm können den Kohlenstoffatomen des Ringgerüsts, an denen sich die *tert*-Butyl-Substituenten befinden, zugeordnet werden. Die Kohlenstoffatome der Isopropylgruppen am Stickstoff des NHC-Liganden können den Signalen bei 22.36 und 24.29 ppm zugeordnet werden. Das Signal bei 53.22 ppm kann für die Methinprotonen der Isopropylgruppen beobachtet werden. Das Signal der Kohlenstoffatome der C=C-Bindung im NHC-Liganden fällt wahrscheinlich mit dem Signal von C_6D_6 zusammen und kann nicht detektiert werden. Das Carben Kohlenstoffatom tritt bei 166.38 ppm in Resonanz. Für die Zuordnung der chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum dient ein ^1H - ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrum.

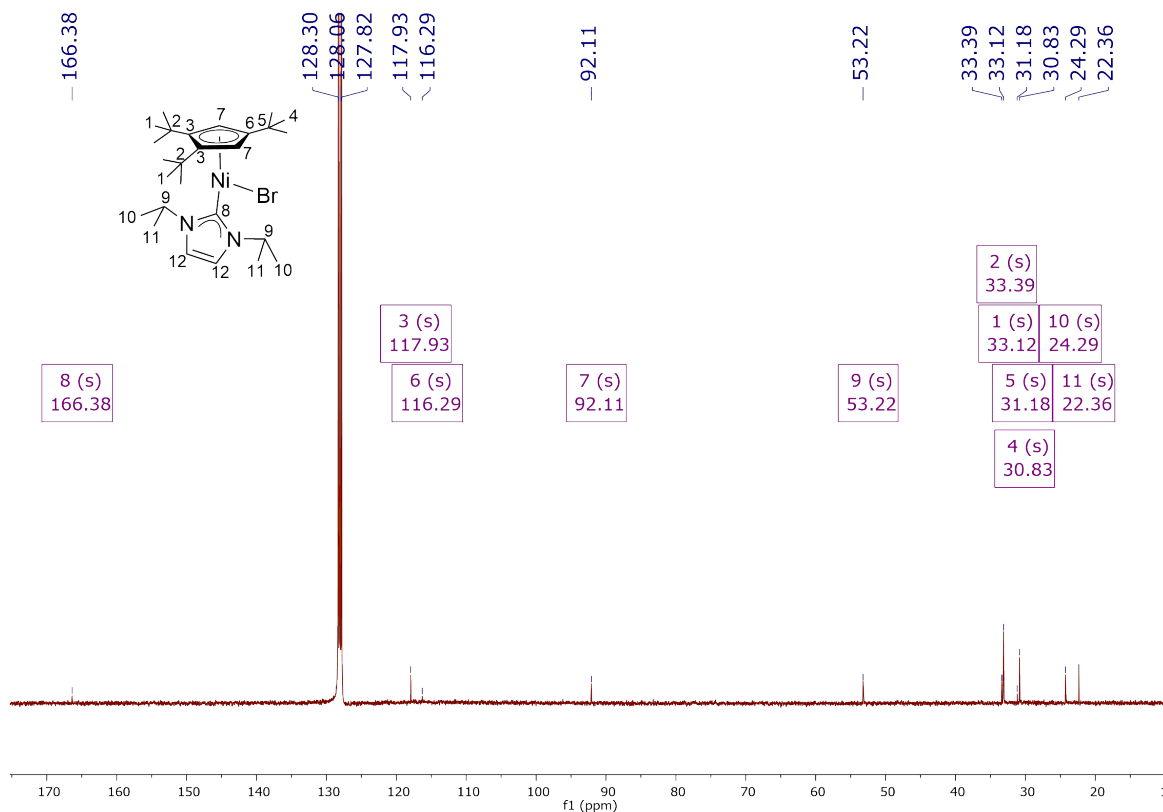


Abb. 5.18.: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}''' \text{NiBr}(\text{IiPr}_2)]$ (22) (100 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 5.17.: ^{13}C -NMR-Daten von $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}(\text{iPr}_2)$ (**22**) (100 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Zuordnung
166.38	C-8 , Carben C
*	C-12 , C=C
117.93	C-3 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$, $\text{C}(\text{tBu})$
116.35	C-6 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$, $\text{C}(\text{tBu})$
92.11	C-7 , $\text{Cp}^{\text{'''}}$, CH
53.22	C-9 , $\text{iPr}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$
33.39	C-2 , $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
33.12	C-1 , $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
31.18	C-5 , $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
30.83	C-4 , $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
24.29	C-10 oder C-11 , $\text{iPr}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$
22.36	C-10 oder C-11 , $\text{iPr}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$

* = Fällt wahrscheinlich mit dem Signal von C_6D_6 zusammen.

Im IR-Spektrum können ähnliche Banden wie für $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ (**1a**) gefunden werden (siehe Kapitel 3.3.1). Die genauen Wellenzahlen sind im experimentellen Teil zu finden.

Da man davon ausgehen kann, dass $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}(\text{iPr}_2)]$ (**22**) denselben Strukturtyp aufweist wie $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiBr}(\text{iPr}_2\text{Me}_2)]$ (**21**), wurde auf eine Kristallstruktur von **22** verzichtet.

6. Synthese von Alkylcyclopentadienylnickel(II)-Komplexen mit N- und O-Donorliganden

Ausgehend von $[^R\text{CpNiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ ($^R\text{Cp} = \text{Cp}'''$ (**23a**), ^4Cp (**23b**)) sollen einkernige CpNi(II) -Komplexe mit harten Chelatliganden synthetisiert werden. Da die Bis(trimethylsilylamid)-Gruppen der Nickelamido-Komplexe **23a** und **23b** als Brönsted Base dienen, können diese Umsetzungen ohne Metallierung der Heterocyclen stattfinden. Die Übertragung einer Cyclopentadienylmetall-Einheit auf den Liganden erfolgt durch die Abstraktion eines Protons, was wiederum zur Eliminierung von Hexamethyldisilazan führt.

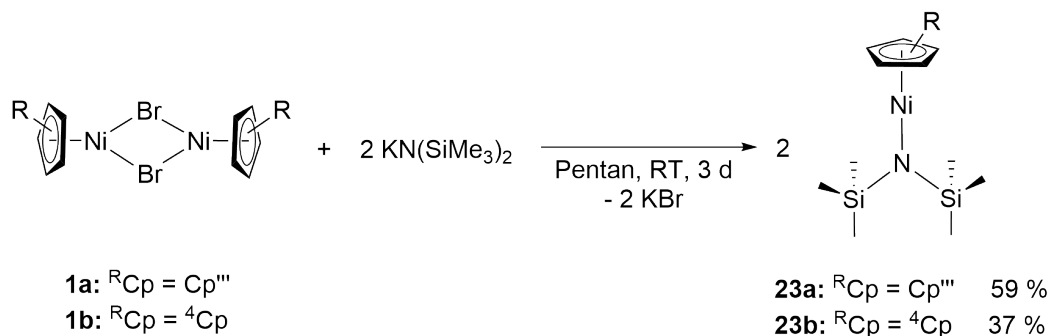
Erste Umsetzungen von $[\text{Cp}''' \text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ mit 2,2'-Bis-2-imidazolin, 2-Benzimidazolcarbonsäure und $\text{Ni}(\text{HDAD})_2$ zeigten Ausbeuten von 89-96 %.^[39] Von allen drei Verbindungen konnten Kristallstrukturen erhalten werden, wobei es sich um Zweikernkomplexe handelte, und im Fall von $\text{Ni}(\text{HDAD})_2$ sogar um einen Dreikernkomplex. Weitere orientierende Versuche konnten mit Indigo, Henna, Chinizarin und 2,2'-Bibenzimidazol durchgeführt werden.^[39]

Cyclopentadienyleisenamido-Komplexe wurden mit N-Methylanilin, 1,2-Diphenylhydrazin^[125], H_2O ^[125-127], Phenoxoliganden^[127], Diphenylphoshan^[128], 2,5-Dimethylpyrrol^[128], *p*-Dimethylaminopyridin^[126] und N-Heterocyclischen Carbenen^[123] umgesetzt.

6.1. Ausgangsverbindungen

6.1.1. $[^R\text{CpNiN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit $^R\text{Cp} = \text{Cp}'''$ (**23a**) und ^4Cp (**23b**)

Für das folgende Kapitel dienen Bis(trimethylsilyl)amido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II) (**23a**) und Bis(trimethylsilyl)amido(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)nickel(II) (**23b**) als Ausgangsverbindungen. Dabei wurde auf die Synthesevorschrift von *Schädlich* zurückgegriffen.^[39]



Schema 6.1.: Synthese von
 Bis(trimethylsilyl)amido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II) (**23a**)
 und Bis(trimethylsilyl)amido(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)nickel(II) (**23b**).

Die Komplexe **23a** und **23b** liegen nach der Extraktion bereits in sehr guter Reinheit vor (Tabelle 6.1). Durch Umkristallisieren bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus Pentan können die Komplexe als kristalliner Feststoff gewonnen werden.

Tab. 6.1.: Elementaranalyse von $[\text{Cp}''' \text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**23a**) ($M = 452.49\text{ g/mol}$)
 und $[\text{}^4\text{CpNiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**23b**) ($M = 452.49\text{ g/mol}$).

	$[\text{Cp}''' \text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (23a)			$[\text{}^4\text{CpNiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (23b)		
$\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{NNiSi}_2$	C [%]	H [%]	N [%]	C [%]	H [%]	N [%]
Theoriewert	61.05	10.47	3.10	61.05	10.47	3.10
Messwert	60.97	10.50	2.96	61.13	10.21	3.00

$[\text{Cp}''' \text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**23a**) und $[\text{}^4\text{CpNiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**23b**) sind hydrolyse- und oxidationsempfindlich. Bei Luftkontakt verfärben sich die in C_6D_6 gelösten Komplexe von grün-braun nach dunkelbraun.

Der 16 VE-Komplex **23a** zeigt im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum paramagnetisches Verhalten. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die höchsten d-Orbitale (d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2}) ähnliche Energien aufweisen. Der Komplex kann als pseudo-tetraedrisch beschrieben werden.

Zwischen +40 und -320 ppm können für den Komplex **23a** vier breite Signale detektiert werden (Abbildung 6.1, Tabelle 6.2). Die Signale bei 26.25 und 20.87 ppm können den Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen in 4- und in 1,2-Position zugeordnet werden. Bei 5.98 ppm treten die Protonen der Trimethylsilylgruppen in Resonanz und das Signal

der Ringprotonen kann bei -272.60 ppm beobachtet werden.

Sowohl bei 20.88 als auch bei 5.99 ppm wird ein Integral von 18 Protonen detektiert. Durch Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums mit anderen paramagnetischen Ni(II)-Komplexen, kann das Signal bei 20.88 ppm den Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen zugeordnet werden.

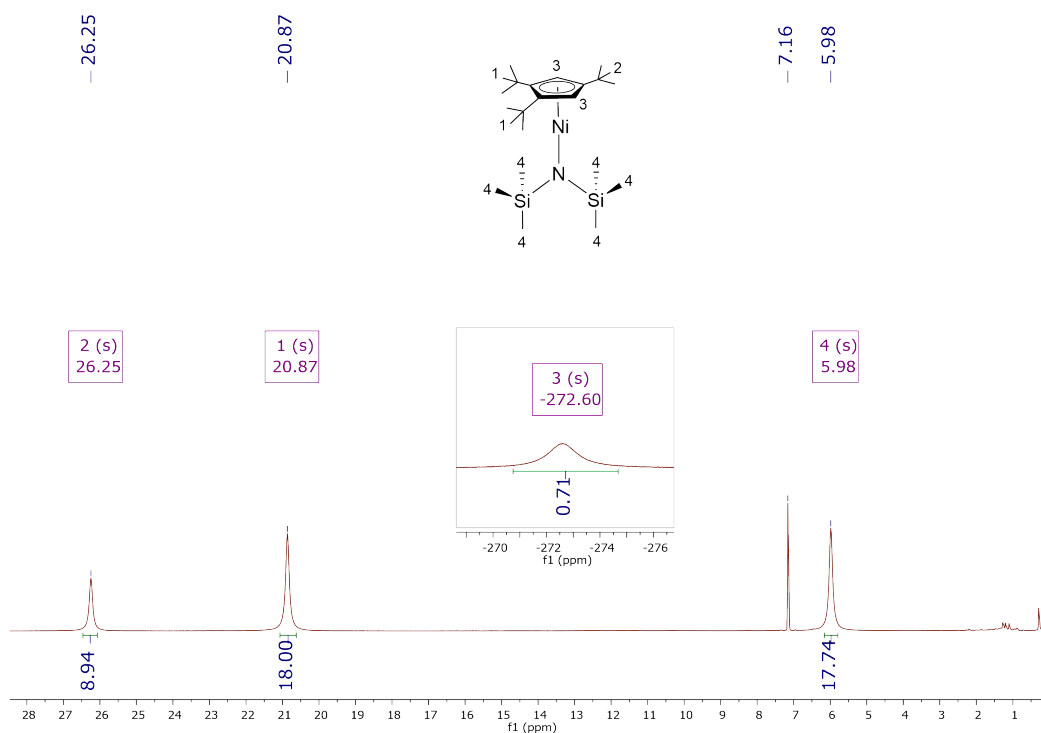


Abb. 6.1.: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}''' \text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**23a**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 6.2.: ^1H -NMR-Daten von $[\text{Cp}''' \text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**23a**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Integral	Halbwertsbreite $\Delta v_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
26.25	9H	36	br, H-2 , Cp''' -C(CH ₃) ₃
20.87	18H	42	br, H-1 , Cp''' -C(CH ₃) ₃
5.98	18H	43	br, H-4 , -Si(CH ₃) ₂
-272.60	4H	510	br, H-3 , Cp''' -Ring-H

Komplex $[\text{}^4\text{CpNiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**23b**) zeigt, genau wie **23a** im ^1H -NMR-Spektrum paramagnetisches Verhalten.

Zwischen +40 und -320 ppm können für den Komplex **23b** sieben breite Signale detektiert werden (Abbildung 6.2, Tabelle 6.3). Für die Signale bei 47.26, 34.72, 32.39, 23.77 und 19.15 ppm kann lediglich eine Aussage getroffen werden, dass diese Protonen der Isopropylgruppen des Cyclopentadienylringes zugehören. Dabei kann keine Aussage getroffen werden, welche Signale den Methinprotonen zugeordnet werden können. Bei 5.87 ppm treten die Protonen der Trimethylsilylgruppen in Resonanz und das Signal des Ringprotons kann bei -306.59 ppm beobachtet werden.

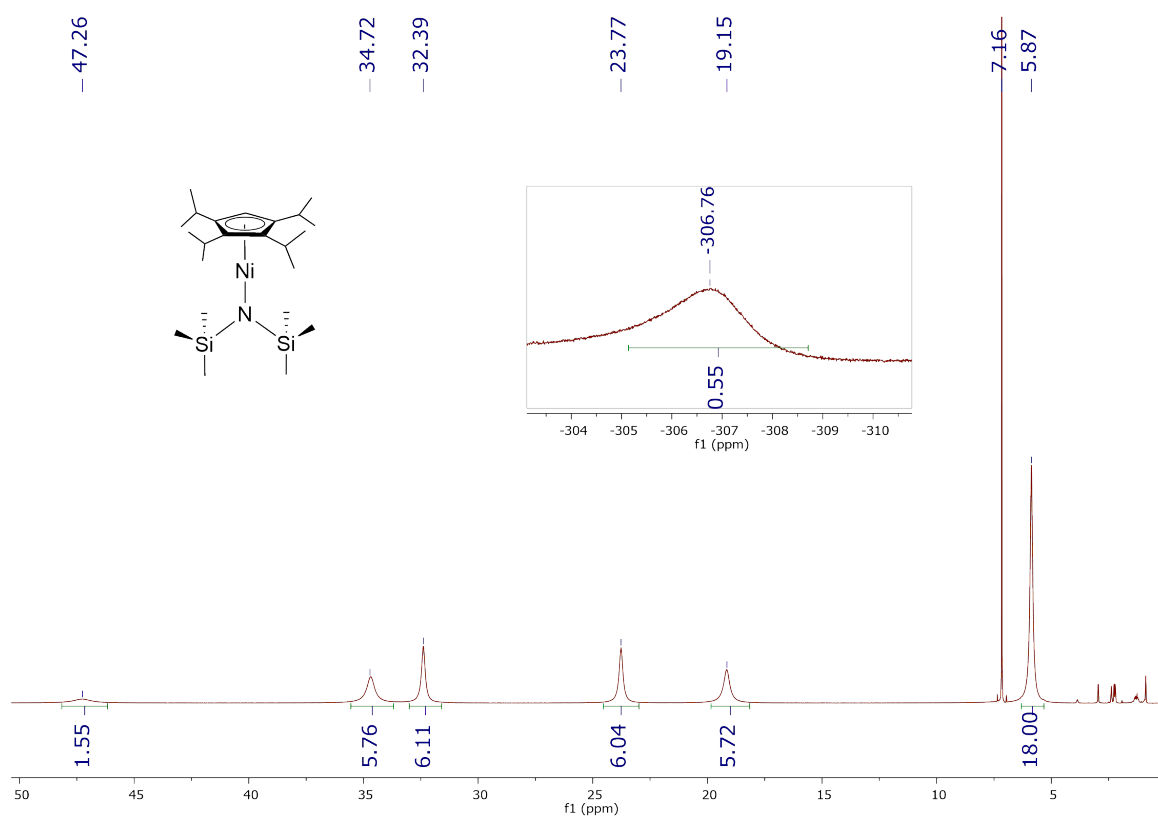


Abb. 6.2.: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{}^4\text{CpNiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**23b**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 6.3.: ^1H -NMR-Daten von $[\text{}^4\text{CpNiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**23b**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Integral	Halbwertsbreite $\Delta v_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
47.26	2H	330	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
34.72	6H	160	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
32.39	6H	74	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
23.77	6H	86	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
19.15	6H	116	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
5.87	18H	49	br, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$
-306.76	1H	757	br, $^4\text{Cp-Ring-H}$

Das IR-Spektrum von Bis(trimethylsilyl)amido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-nickel(II) (**23a**) wurde bereits von *Schädlich* beschrieben^[39] und hilft bei der Zuordnung der Banden vom ^4Cp -Derivat **23b**. Für Komplex **23b** können die Schwingungsbanden des alkylierten Cyclopentadienylliganden detektiert werden, wobei die Wellenzahlen der Banden leicht verschoben zu $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ (**1b**) vorliegen (siehe Kapitel 3.3.1). Die Bande bei 945 cm^{-1} lässt sich wahrscheinlich einer Si_2N -Valenzschwingung zuordnen und die $(\text{CH}_3)\text{Si}$ -rocking-Schwingung der Bande bei 837 cm^{-1} .^[39] Unter Berücksichtigung von *Weidlein et al.* können die Banden bei 665 und 613 cm^{-1} den $(\text{CH}_3)\text{Si}$ -Deformationsschwingungen zugeordnet werden.^[129] *Weidlein et al.* weisen auch auf die hydrolytische Zersetzung der feuchtigkeitsempfindlichen Silylamide hin. Die Bildung von $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ ist an Absorptionen zunehmender Intensität bei $1180 - 1185\text{ cm}^{-1}$ (δNH) und $930\text{--}935\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{as}\text{Si}_2\text{N}$) zu erkennen.^[129–131] Auch im IR-Spektrum von **23b** sind Banden bei 1182 und 934 cm^{-1} deutlich zu erkennen. Die Bande bei 3689 cm^{-1} kann einer NH-Schwingung zugeordnet werden, was die Bildung von $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ unterstützt. Die Proben werden in der Glovebox unter Feuchtigkeitsausschluss hergestellt und möglichst unter Luftausschluss gepresst. Spätestens bei der Vermessung kommt es zu einer Lufteinwirkung. Die Messung wurde zweimal wiederholt und zeigte dieselben Banden (Abbildung 6.3). Möglicherweise kommt es zu einer teilweisen oder vollständigen Zersetzung von Komplex **23b**. Eine weitere Messung nach drei Tagen zeigt nur noch leichte Veränderungen der Banden (Abbildung 6.4). Eine vollständige Auflistung

aller Wellenzahlen und deren zugehörige Intensitäten befinden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

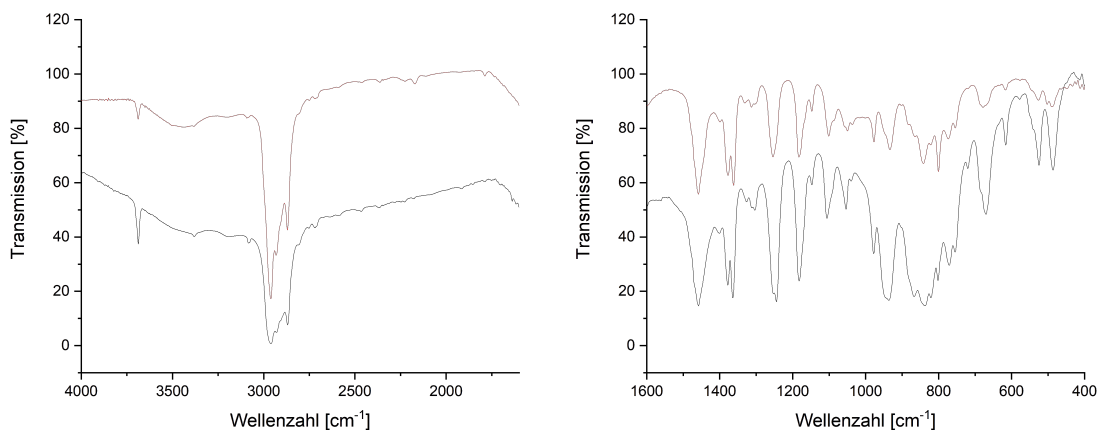


Abb. 6.3.: Zwei unabhängige Messungen von Komplex **23b**.
Links von 4000-1500 cm^{-1} und rechts von 1600-400 cm^{-1} .

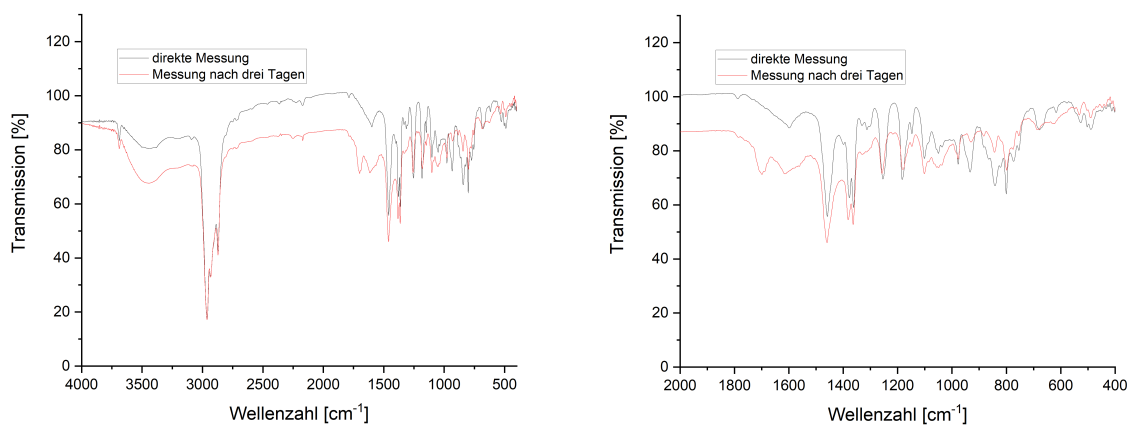


Abb. 6.4.: Direkte Messung von Komplex **23b** und Messung nach drei Tagen.
Links von 4000-500 cm^{-1} und rechts von 2000-400 cm^{-1} .

Braune Einkristalle konnten durch Kristallisation bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus Pentan erhalten und röntgenkristallographisch analysiert werden. Der Nickel(II)-Komplex weist wie erwartet eine „pogo-stick“-Struktur auf. Es handelt sich um einen 16 Valenzelektronenkomplex, dabei kommen sechs VE vom Cyclopentadienylliganden, acht VE vom zweiwertigen Nickelkation und weitere zwei VE vom Bis(trimethylsilyl)amid-Anion. Die Verbindung **23b** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit acht symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle. Die Isopropylgruppen und das Ringgerüst selbst liegen fehlgeordnet vor, da sich die Substituenten des Cp-Liganden sowohl links- als auch rechtsdrehend anordnen (Abbildung 6.5). Auch das Nickelatom ist fehlgeordnet und liegt doppelt vor. Für die Zuordnung der beiden Nickel-Positionen zu den beiden unterschiedlichen Ligand-Positionen wurden Strukturvergleiche mit literaturbekannten Cyclopentadienylmetall-bis(trimethylsilyl)amiden herangezogen (Tabelle 6.5).

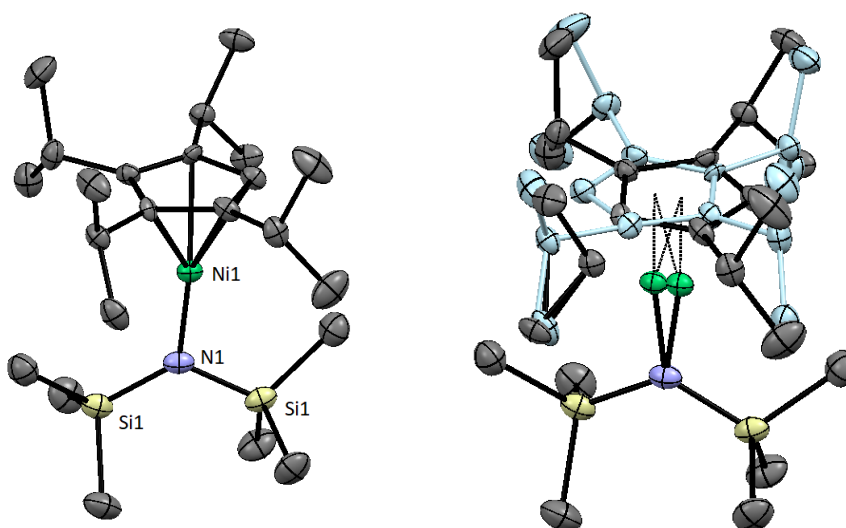


Abb. 6.5.: Festkörperstruktur von $[\text{}^4\text{CpNiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**23b**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) ohne Fehlordnung (links), Festkörperstruktur von $[\text{}^4\text{CpNiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**23b**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit Fehlordnung (rechts). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Abstand zwischen dem Nickelkation und dem Zentrum des Cyclopentadienylliganden liegt bei $1.775\text{ }\text{\AA}$. Der Nickel-Stickstoff Abstand beträgt $1.858\text{ }\text{\AA}$ und der Si1-N1-Abstand $1.722\text{ }\text{\AA}$. Für die $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1-N1}$ -Achse ergibt sich ein Winkel von 173.52° . Der Winkel Ni1-N1-Si1 beträgt 125.43° und der Si1-N1-Si1-Winkel 122.80° . Die Abstände und Winkel sind in Tabelle 6.4 aufgeführt. Die Werte in den eckigen Klammern geben die Abstände und Winkel mit dem fehlgeordneten Nickelatom an.

Das capped-sticks-Modell zeigt, dass sich die Trimethylsilyl-Einheiten des Bis(trimethylsilyl)liganden jeweils zwischen zwei Isopropylgruppen anordnen (Abbildung 6.6).

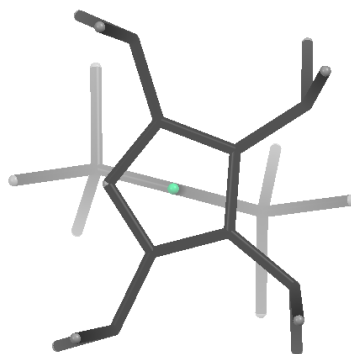


Abb. 6.6.: Festkörperstruktur von $[^4\text{CpNiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**23b**) als capped-sticks-Modell mit Tiefenvorgabe.

Tab. 6.4.: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[^4\text{CpNiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**23b**).

$[^4\text{CpNiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (23b)			
Bindung	Abstand [Å]	Winkel	Größe [°]
$\text{Cp}_{cent}\text{-Ni1}$	1.775 [1.833]	$\text{Cp}_{cent}\text{-Ni1-N1}$	173.52 [158.67]
Ni1-N1	1.8584(11)	Ni1-N1-Si1	125.43(4) [111.76(3)]
Si1-N1	1.7223(6)	Si1-N1-Si1	122.80(6)

Tabelle 6.5 zeigt Abstände und Winkel von Cyclopentadienylcobalt- und eisenkomplexen mit dem Bis(trimethylsilyl)liganden. Alle Abstände und Winkel, außer der Ni1-N1-Si1-Winkel liegen in derselben Größenordnung vor, wie in den Cobalt- und Eisenkomplexen. Der Ni1-N1-Si1-Winkel liegt mit 125° acht bis zehn Grad über den anderen M-N-Si-Winkeln. Der Si1-N1-Si1-Winkel beträgt 122.80° und liegt nur geringfügig unter dem Si1-N1-Si1-Winkel der anderen Cyclopentadienylmetall-bis(trimethylsilyl)amide. Die Winkelsumme um N1 beträgt 360° (Ni1-N1-Si1 : $111.76(3)$ und $125.43(4)^\circ$, Si1-N1-Si1 : $122.80(6)^\circ$) und zeigt damit keine Tendenz zur Pyramidalisierung. Das Stickstoffatom weist eine trigonal planare Koordinationsphäre auf und ist sp^2 -hybridisiert.

Tab. 6.5.: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{CoN}(\text{SiMe}_3)_2]^{[83]}$, $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{FeN}(\text{SiMe}_3)_2]^{[128]}$, und $[\text{Cp}^*\text{FeN}(\text{SiMe}_3)_2]^{[132]}$.

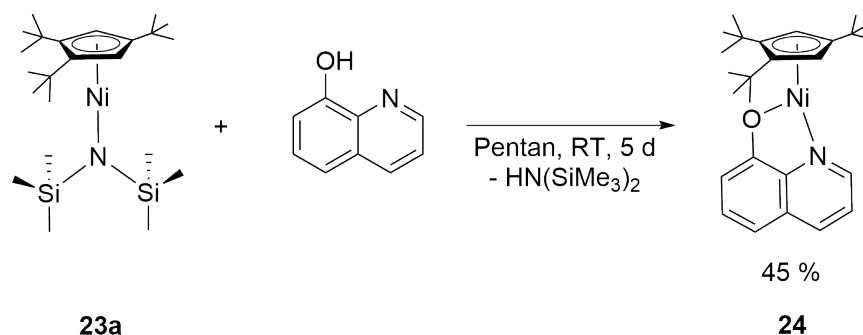
	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{CoN}(\text{SiMe}_3)_2]^{[83]}$	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{FeN}(\text{SiMe}_3)_2]^{[128]}$	$[\text{Cp}^*\text{FeN}(\text{SiMe}_3)_2]^{[132]}$
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-M} [\text{\AA}]$	1.84	1.924	1.903
M-N $[\text{\AA}]$	1.871*	1.9199(17)	1.900(2)
Si-N $[\text{\AA}]$	1.7232(13), 1.7244(13)	1.7184(18), 1.7274(18)	1.715(2), 1.713(2)
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-M-N} [^\circ]$	171.64	177.9	172.4
M-N-Si $[\circ]$	117.21(7), 117.41(7)	117.18(10), 117.13(9)	115.37(9), 118.25(9)
Si-N-Si $[\circ]$	125.38*	123.71(11)	125.91(10)

* = Ermittelt aus dem .cif-File der Verbindung.

6.2. $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{8-hydroxychinolin})]$ (24)

Bei den in der Literatur gefundenen Cyclopentadienylmetallkomplexen mit 8-Hydroxychinolin als Ligand handelt sich um Iridium- und Rhodiumkomplexe, die am Metall zusätzlich ein Halogenid binden. Als Edukt wird $[\text{Cp}^R\text{MCl}_2]_2$ ($\text{Cp}^R = \text{Cp}^*$, $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) verwendet.^[133–135] Süss-Fink setzte $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) mit dem metallierten Hydroxychinolin um und konnte anhand der Kristallstruktur von $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{8-hydroxychinolin})\text{Cl}]$ zeigen, dass der Chelatligand über eine η^2 -Koordination an das Metall gebunden ist.^[133] Die Synthese von $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{8-hydroxychinolin})\text{Cl}]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) konnte auch als Eintopfsynthese ausgehend von $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$), 8-Hydroxychinolin und Natriumcarbonat^[134] durchgeführt werden. Für $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{8-hydroxychinolin})\text{Cl}]$ konnte auch Natriumacetat statt Natriumcarbonat verwendet werden.^[135]

In dieser Arbeit sollte der Nickel(II)-Komplex $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{8-hydroxychinolin})]$ synthetisiert werden. Ausgehend von Bis(trimethylsilyl)amido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)-nickel(II) (**23a**), indem die Silylamid-Gruppe als Base fungiert, sollte der heterocyclische Aromat ohne weitere Metallierung oder Zugabe einer Base eingesetzt werden. Anhand einer Kristallstruktur sollte gezeigt werden, ob das CpNi -Fragment nur am Sauerstoff oder auch am Stickstoff bindet.



Schema 6.2.: Synthese von [(1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)(8-hydroxychinolin)nickel(II)] (**24**).

Eine grün-braune Lösung von Bis(trimethylsilyl)amido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II) (**23a**) wurde mit 8-Hydroxychinolin versetzt und fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung färbte sich sofort violett. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Hexamethyldisilazan konnte nach anschließender Extraktion mit Pentan und Umkristallisation bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus Pentan [(1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)(8-hydroxychinolin)nickel(II)] (**24**) erhalten werden. Die Ausbeute des violetten Feststoffes betrug 45 %. Die Elementaranalyse bestätigt die erfolgreiche Synthese von **24** (Tabelle 6.6).

Tab. 6.6.: Elementaranalyse von [$\text{Cp}^{\text{'''}}$ Ni(8-hydroxychinolin)] (**24**) ($M = 436.26\text{ g/mol}$).

$\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{NNiO}$	C [%]	H [%]	N [%]
Theoriewert	71.58	8.09	3.21
Messwert	71.35	7.96	3.18

Der Einkernkomplex [$\text{Cp}^{\text{'''}}$ Ni(8-hydroxychinolin)] (**24**) ist hydrolyse- und oxidationsempfindlich und verfärbt sich bei Luftkontakt von violett nach dunkelbraun und nach einigen Minuten hellbraun (Abbildung 6.7).

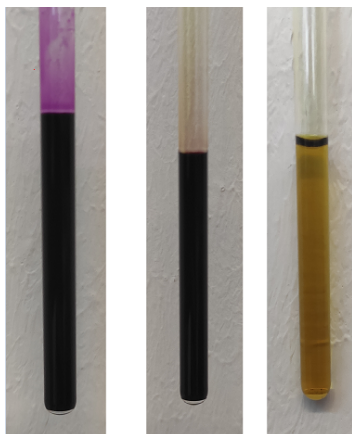


Abb. 6.7.: $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\text{8-hydroxychinolin})]$ (**24**) in C_6D_6 unter Argonatmosphäre (links), $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\text{8-hydroxychinolin})]$ (**24**) in C_6D_6 nach kurzen Luftkontakt (mitte), $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\text{8-hydroxychinolin})]$ (**24**) in C_6D_6 nach einigen Minuten Luftkontakt (rechts).

$[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\text{8-hydroxychinolin})]$ (**24**) zeigt im ^1H -NMR-Spektrum acht Signale im Bereich von +40 bis -320 ppm (Abbildung 6.8, Tabelle 6.7). Die Protonen der benachbarten *tert*-Butyl-Gruppen in 1,2-Position können bei 3.53 und die *tert*-Butyl-Gruppen in 4-Position bei 3.91 ppm detektiert werden. Die benachbarten Resonanzsignale liegen in einem Integralverhältnis von 2:1 vor. Die Protonen am Cyclopentadienylring können dem Signal bei -23.01 ppm zugeordnet werden. Die Signale für die Protonen der aromatischen Sechsringe können bei 15.43, 12.83, 9.83, 3.49, 2.62 und 1.54 mit einem Integral von jeweils eins detektiert werden. Eine genaue Zuordnung ist in Tabelle 6.7 aufgelistet.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **24** zeigt sowohl paramagnetische Eigenschaften, die sich durch die Verschiebung der Signale zeigen als auch diamagnetische Eigenschaften. Für einen diamagnetischen Komplex wären die Signale der Protonen der benachbarten *tert*-Butyl-Gruppen in 1,2- und 4-Position bei 1.2-1.5 ppm zu erwarten. Die Signale bei 9.83, 2.62 und 1.54 ppm werden als Triplet bzw. Dublett detektiert, was für einen diamagnetischen Komplex spricht.

Der 18 VE-Komplex **24** besitzt vermutlich einen diamagnetischen Grundzustand und einen energetisch sehr nahe gelegenen angeregten Zustand mit zwei ungepaarten Elektronen, der bereits bei Raumtemperatur durch thermische Anregung erreichbar ist. Mit einem hohen Anteil der Moleküle im Grundzustand und einem kleinen Anteil im angeregten Zustand ließen sich die NMR-spektroskopischen Befunde in Einklang bringen.

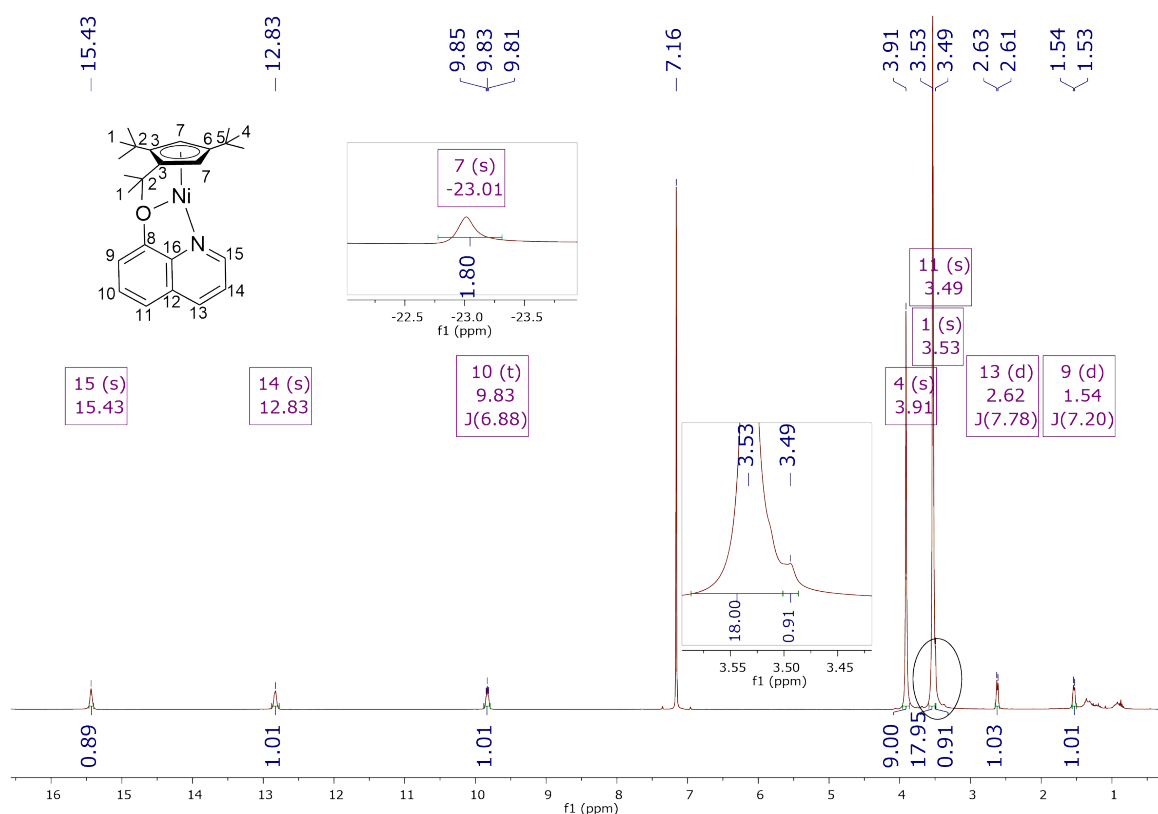


Abb. 6.8.: 1H -NMR-Spektrum von $[Cp'''Ni(8\text{-hydroxyquinolin})]$ (**24**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 6.7.: 1H -NMR-Daten von $[Cp'''Ni(8\text{-hydroxyquinolin})]$ (**24**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Multiplizität	Integral	Kopplungskonstante J [Hz]	Zuordnung
15.43	br	1H	-	H-15 , Aromat
12.83	br	1H	-	H-14 , Aromat
9.83	t	1H	$^3J_{HH} = 6.88$	H-10 , Aromat
3.91	s	9H	-	H-4 , $Cp'''-C(CH_3)_3$
3.51	s	18H	-	H-1 , $Cp'''-C(CH_3)_3$
3.49	br	1H	-	H-11 , Aromat
2.62	d	1H	$^3J_{HH} = 7.78$	H-13 , Aromat
1.54	d	1H	$^3J_{HH} = 7.20$	H-9 , Aromat
-23.01	br	2H	-	H-7 , Cp''' -Ring-H

Ein ^{13}C -NMR-Spektrum wurde im Bereich von +600 bis 0 ppm aufgenommen und zeigte elf Signale (Abbildung 6.9, Tabelle 6.8). Die Signale bei 199.71, 166.92, 142.13, 140.76, 115.34, 112.30, 96.00 und 73.58 ppm können den Kohlenstoffatomen der Aromaten zugeordnet werden. Die genaue Zuordnung liefert Tabelle 6.8. Das ^1H - ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrum zeigt, dass C-13 und C-15 auf ein Signal fallen. Die Kohlenstoffatome der *tert*-Butyl-Substituenten treten bei 102.84 und 93.28 ppm in Resonanz. Die Signale für die Kohlenstoffatome des Ringgerüsts, an denen sich die *tert*-Butyl-Substituenten befinden und die Kohlenstoffatome C-2, C-5 und C-7 können nicht detektiert werden.

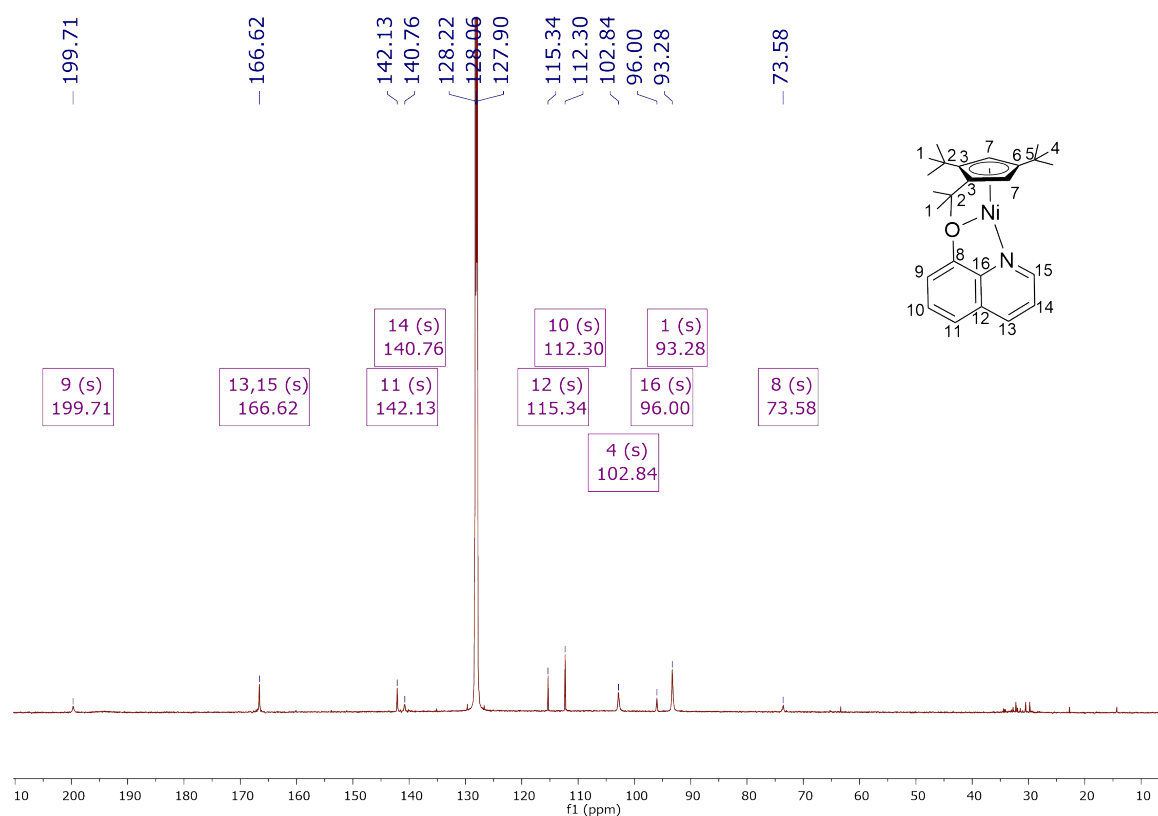


Abb. 6.9.: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\text{8-hydroxyquinolin})]$ (**24**) (100 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 6.8.: ^{13}C -NMR-Daten von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(8\text{-hydroxychinolin})]$ (**24**) (100 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Zuordnung
199.71	C-9 , Aromat
166.92	C-13 , Aromat
166.92	C-15 , Aromat
142.13	C-11 , Aromat
140.76	C-14 , Aromat
115.34	C-12 , Aromat
112.30	C-10 , Aromat
102.84	C-4 , $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
96.00	C-16 , Aromat
93.28	C-1 , $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
73.58	C-8 , Aromat

Das IR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(8\text{-hydroxychinolin})]$ (**24**) zeigt neben den Banden die dem Alkylcyclopentadienylliganden zugeordnet werden können eine Vielzahl von Banden im Bereich von $1600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Einige können mit Hilfe von Literaturstellen zugeordnet werden.^[53,134] So wurden für $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(8\text{-Hydroxychinolin})]$ Rechnungen durchgeführt um die Banden im IR-Spektrum zuzuordnen.^[134] Im Fall von Komplex **24** können die Banden bei 1591 , 1582 , 1564 und 1106 cm^{-1} den Valenzschwingungen von CN, CO und CC zugeordnet werden.^[134] Eine genauere Zuordnung kann hier nicht getroffen werden. Bei anderen Banden könnte es sich um CH-Deformationsschwingungen handeln, z.B. bei 1285 , 1030 und 949 cm^{-1} .^[134] Eine vollständige Auflistung aller Wellenzahlen und deren zugehörige Intensitäten befinden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

Dunkelrote Einkristalle konnten durch Verdampfen einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Der Nickel(II)-Komplex zeigt eine η^5 -koordination zu einem Cyclopentadienylliganden und eine η^2 -Koordination zum 8-Hydroxychinolinliganden. Wie in der Literatur zu finden, bildet

sich eine Bindung vom Stickstoff und vom Sauerstoff zum Metall aus (Abbildung 6.10). Es handelt sich um einen 18 Valenzelektronenkomplex. Der Komplex **24** kristallisiert in der primitiven Raumgruppe $P\bar{1}$ mit acht symmetrieäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle.

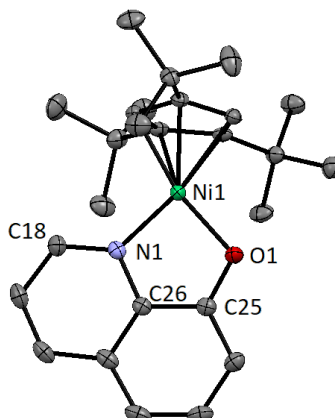


Abb. 6.10.: Festkörperstruktur von $[Cp'''Ni(8\text{-hydroxyquinolin})]$ (**24**) (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Abstand zwischen dem Nickelkation und dem Zentrum des Cyclopentadienyl-liganden liegt bei 1.738 Å. Der Nickel-Stickstoff Abstand beträgt 1.893(2) und der Nickel-Sauerstoff Abstand 1.8907(16) Å. Der N1-Ni1-O1-Winkel beträgt 87.02(8)°. Weitere Abstände und Winkel sind in Tabelle 6.9 aufgelistet.

Das Kalottenmodell zeigt, dass das Nickelkation vollständig von den umgebenden Liganden abgeschirmt wird (Abbildung 6.11).

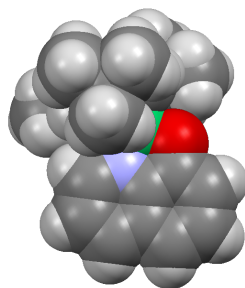


Abb. 6.11.: Festkörperstruktur von $[Cp'''Ni(8\text{-hydroxyquinolin})]$ (**24**) als Kalottenmodell.

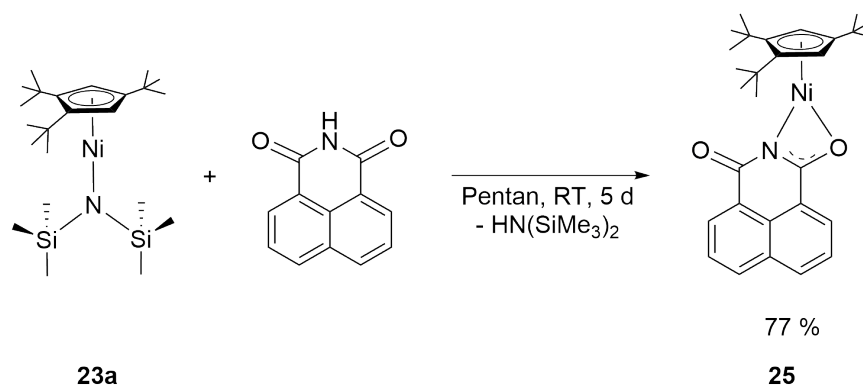
Tab. 6.9.: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(8\text{-hydroxychinolin})]$ (**24**).

$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(8\text{-hydroxychinolin})]$ (24)			
Bindung	Abstand [Å]	Winkel	Größe [°]
$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1}$	1.738	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1-N1}$	139.65
Ni1-N1	1.893(2)	$\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Ni1-O1}$	132.84
Ni1-O1	1.8907(16)	Ni1-O1-C25	110.59(14)
O1-C25	1.311(3)	N1-Ni1-O1	87.02(8)
N1-C18	1.311(3)	Ni1-N1-C18	131.56(17)
N1-C26	1.371(3)	Ni1-N1-C26	118.4(2)

6.3. $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(1,8\text{-naphthalimid})]$ (**25**)

$[\text{Ni}_2(\text{mcN}_3)_2(\mu\text{-OH})]_2(\text{PF}_6)_2$ zeigt, dass das Imid über eine N,O-Bindung an das Nickel koordiniert. Eine VT ^1H -NMR Studie deutet darauf hin, dass die alleinige Ni-N-Bindung um $11.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ungünstiger ist.^[136]

In diesem Versuch sollte nun $[(1,2,4\text{-tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)}(1,8\text{-naphthalimid})]$ (**25**) synthetisiert werden.

**Schema 6.3.:** Synthese von $[(1,2,4\text{-Tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl})(1,8\text{-naphthalimid})\text{nickel(II)}]$ (**25**).

Zu einer grün-braunen Pentanlösung von Bis(trimethylsilyl)amido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II) (**23a**) wurde 1,8-Naphthalimid dazugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Bereits nach kurzer Zeit fiel ein orangefarbener Feststoff aus.

Nach einer Reaktionszeit von fünf Tagen wurden das Lösungsmittel und Hexamethyldisilazan im Ölpumpenvakuum entfernt. $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(1,8\text{-naphthalimid})]$ (**25**) wurde noch einmal mit Pentan gewaschen. Die Elementaranalyse zeigt für den Kohlenstoffwert eine Abweichung von 0.9 %. Die anderen Werte stimmen mit den Theoriewerten überein.

Tab. 6.10.: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(1,8\text{-naphthalimid})]$ (**25**) ($M = 488.29 \text{ g/mol}$).

$\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{NNiO}_2$	C [%]	H [%]	N [%]
Theoriewert	71.33	7.22	2.87
Messwert	70.49	7.18	2.76

Die Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(1,8\text{-naphthalimid})]$ (**25**) zeigt sich bei der Verfärbung von orange nach dunkelbraun bei Luftkontakt (Abbildung 6.12).

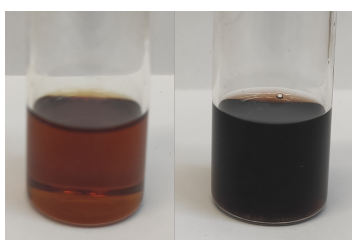


Abb. 6.12.: $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(1,8\text{-naphthalimid})]$ (**25**) in Toluol unter Argonatmosphäre (links), $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(1,8\text{-naphthalimid})]$ (**25**) in Toluol nach kurzer Lufteinwirkung (rechts).

Das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(1,8\text{-naphthalimid})]$ (**25**) zeigt, dass es sich um einen paramagnetischen Komplex handelt, obwohl der Komplex 18 Valenzelektronen besitzt. Auch hier erzeugen die Liganden im Komplex nur eine schwache Ligandenfeldaufspaltung wie im Edukt.

Im Bereich von +40 bis -320 ppm werden sieben Signale detektiert (Abbildung 6.13, Tabelle 6.11). Die Protonen der benachbarten tert-Butyl-Gruppen in 1,2-Position können bei 23.81 und die tert-Butyl-Gruppen in 4-Position bei 30.04 ppm detektiert werden. Die Protonen am Cyclopentadienylring können dem Signal bei -243.42 ppm zugeordnet werden. Die Signale für die Protonen der aromatischen Sechsringe treten bei 21.01 (1H), 16.60 (2H), 14.64 (1H) und 11.12 ppm (2H) in Resonanz. Da wir kein ^{13}C -NMR-Spektrum aufnehmen konnten, können die Protonen der aromatischen Sechsringe nicht weiter zugeordnet werden.

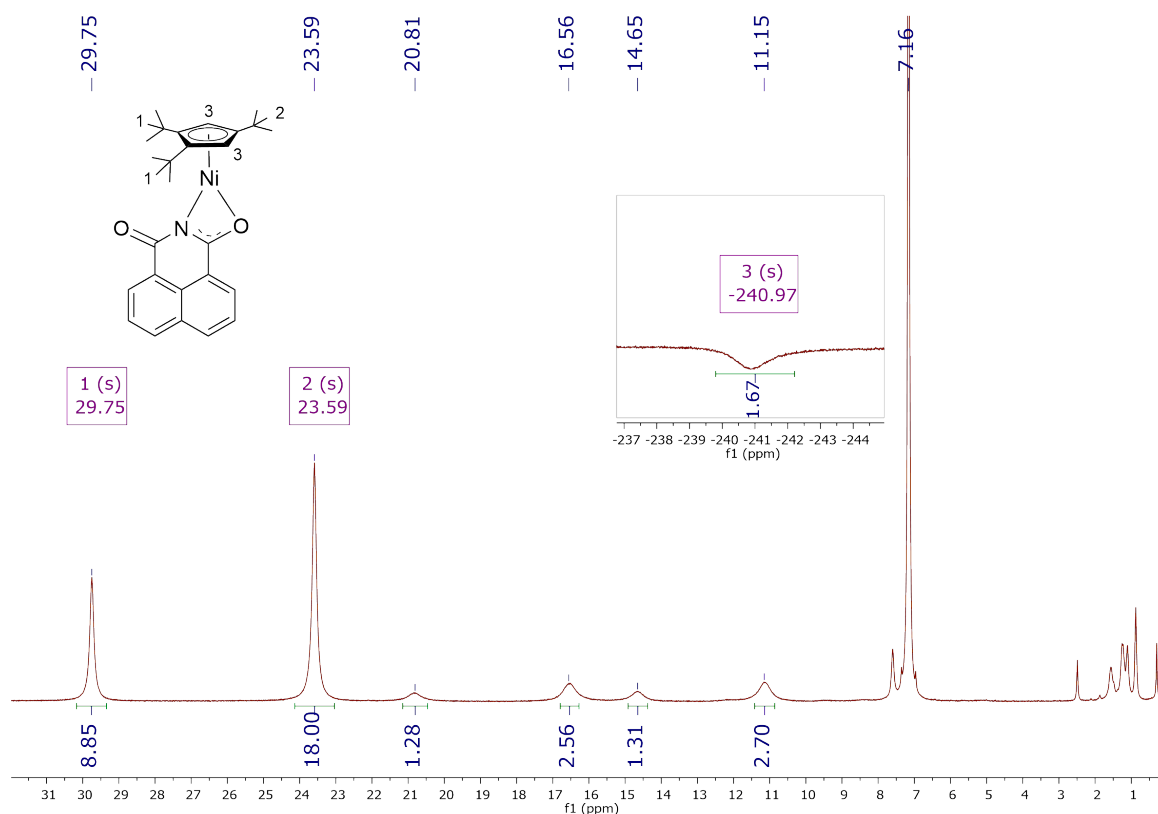


Abb. 6.13.: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(1,8\text{-naphthalimid})]$ (**25**) (400 MHz, C_6D_6 , 298 K).

Tab. 6.11.: ^1H -NMR-Daten von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(1,8\text{-naphthalimid})]$ (**25**) (400 MHz, C_6D_6 , 298 K).

Verschiebung δ [ppm]	Integral	Halbwertsbreite $\Delta v_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
29.75	9H	49	br, H-2 , Cp''' -C(CH ₃) ₃
23.59	18H	51	br, H-1 , Cp''' -C(CH ₃) ₃
20.81	1H	151	br, H-Aromat
16.56	2H	163	br, H-Aromat
14.65	1H	136	br, H-Aromat
11.15	2H	149	br, H-Aromat
-240.97	2H	469*	br, H-3 , Cp''' -Ring- H

* = Halbwertsbreite aus dem Negativen bestimmt ohne Phasenkorrektur.

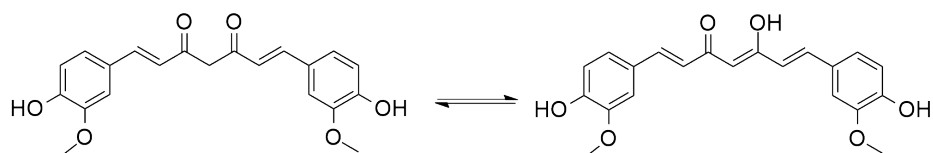
Im IR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(1,8\text{-naphthalimid})]$ (**25**) finden sich die Banden des alkylierten Cyclopentadienylliganden mit leicht verschobenen Wellenzahlen zu $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ (**1a**). Im Bereich von 1600 cm^{-1} bis 500 cm^{-1} können viele Banden detektiert werden. Einige wenige können mit Hilfe von Literaturstellen^[53,136] zugeordnet werden. Neben den bereits zugeordneten Banden für den Cyclopentadienylliganden liegt die Bande der C=N-Valenzschwingung bei 1659 cm^{-1} . Die Bande bei 1630 cm^{-1} kann der C=O-Valenzschwingung und die Bande bei 1240 cm^{-1} der C-O-Valenzschwingung zugeordnet werden. Eine vollständige Auflistung aller Wellenzahlen und deren zugehörige Intensitäten befinden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

Komplex **25** ist in Toluol nur mäßig löslich. Kristallisationsversuche bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus Toluol oder Toluol/THF scheiterten. Auch das Eindunsten einer gesättigten Toluollösung führte nicht zu den gewünschten Kristallen.

6.4. $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni}(\text{curcumin})]$ mit $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{'''}}$ (**26a**) und ${}^4\text{Cp}$ (**26b**)

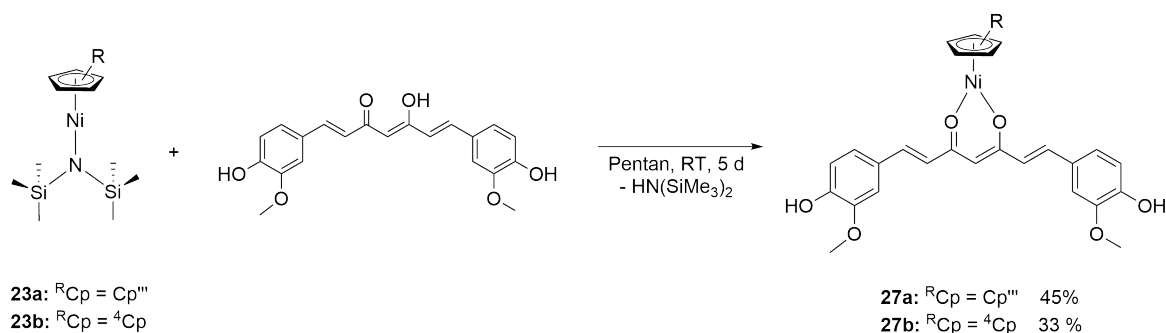
Durch Umsetzung einer Curcuminlösung mit Chlorido- bzw. Iodido-verbrückten Metallkomplexen konnten Curcumin-Chelatkomplexe mit Co, Rh und Ir hergestellt werden. Erst durch Zugabe einer Base wird das Curcumin zu einem zweizähniges Monoanion und kann mit den Metallkomplexen reagieren.^[137]

Die Komplexbildung von Curcumin ist möglich durch die Keto-Enol-Tautomerie (Schema 6.4) und anschließende Deprotonierung.



Schema 6.4.: Keto-Enol-Tautomerie von Curcumin.

In Zusammenarbeit mit *Keller* wurden erstmals Cyclopentadienylnickelkomplexe mit Curcumin als Chelatligand synthetisiert.^[138] Ausgehend von $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ mit $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{'''}}$ (**23a**) oder ${}^4\text{Cp}$ (**23b**) und Curcumin konnten $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{curcumin})]$ (**26a**) und $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni}(\text{curcumin})]$ (**26b**) hergestellt werden.



Schema 6.5.: Synthese von [(1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)(curcumin)nickel(II)] (**26a**) und [(1,2,3,4-Tetraisopropyl-cyclopentadienyl)(curcumin)nickel(II)] (**26b**).

Bis(trimethylsilyl)amido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II) (**23a**) bzw. Bis(trimethylsilyl)amido(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)nickel(II) (**23b**) wurde mit Curcumin versetzt und fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Es bildete sich in beiden Fällen eine ockerfarbene Lösung. Das Lösungsmittel und Hexamethyldisilazan wurde entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Die Pentanlösung wurde verworfen und der Rückstand nochmal mit Toluol extrahiert. $[Cp'''Ni(\text{curcumin})]$ (**26a**) konnte als brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 45 % erhalten werden und $[{}^4CpNi(\text{curcumin})]$ (**26b**) als rotbrauner Feststoff mit einer Ausbeute von 33 %. Die Elementaranalysen bestätigen die Entstehung der Komplexe **26a** und **26b** und zeigen die hohe Reinheit (Tabelle 6.12).

Tab. 6.12.: Elementaranalyse von $[Cp'''Ni(\text{curcumin})]$ (**26a**) ($M = 659.48 \text{ g/mol}$) und $[{}^4CpNi(\text{curcumin})]$ (**26b**) ($M = 659.48 \text{ g/mol}$).

	$[Cp'''Ni(\text{curcumin})]$ (26a)		$[{}^4CpNi(\text{curcumin})]$ (26b)	
$C_{38}H_{48}NiO_6$	C [%]	H [%]	C [%]	H [%]
Theoriewert	69.21	7.34	69.21	7.34
Messwert	69.21	7.34	69.09	7.20

Komplexe **26a** und **26b** sind hydrolyse- und oxidationsempfindlich. Eine THF-Lösung von $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\text{curcumin})]$ (**26a**) zeigt nach kurzzeitiger Lufteinwirkung, dass ein orangefarbener Feststoff ausfällt (Abbildung 6.14). $[\text{}^4\text{CpNi}(\text{curcumin})]$ (**26b**), gelöst in THF, verfärbt sich nach kurzzeitiger Lufteinwirkung von braun nach orange (Abbildung 6.14).

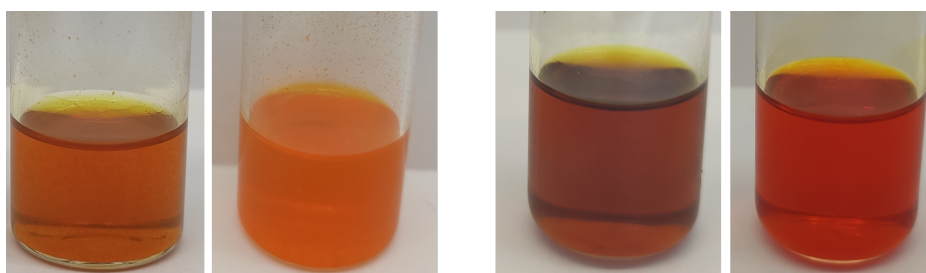


Abb. 6.14.: Links: $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\text{curcumin})]$ (**26a**) in THF unter Argonatmosphäre (links) und $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\text{curcumin})]$ (**26a**) in THF nach kurzzeitigem Luftkontakt (rechts). Rechts: $[\text{}^4\text{CpNi}(\text{curcumin})]$ (**26b**) in THF unter Argonatmosphäre (links) und $[\text{}^4\text{CpNi}(\text{curcumin})]$ (**26b**) in THF nach kurzzeitigem Luftkontakt (rechts).

Der paramagnetische Komplex $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\text{curcumin})]$ (**26a**) zeigt im Bereich von +30 bis -250 ppm elf Signale (Abbildung 6.15, Tabelle 6.13). Die Signale für die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen in 1,2- und 4-Position können dem Signal bei 18.59 und 23.60 ppm zugeordnet werden. Bei -221.72 ppm kann das Ringproton detektiert werden. Das Signal bei 3.12 mit einem Integral von 6 kann höchstwahrscheinlich den Protonen der Methoxygruppen am Curcuminliganden zugeordnet werden. Vergleicht man das Spektrum mit dem $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ **3a**, erwartet man für die Protonen der OH-Gruppe ein Signal im negativen Bereich. Dieses kann bei -64.54 ppm detektiert werden. Weitere Signale der Protonen am Curcuminliganden können nicht genauer zugeordnet werden.

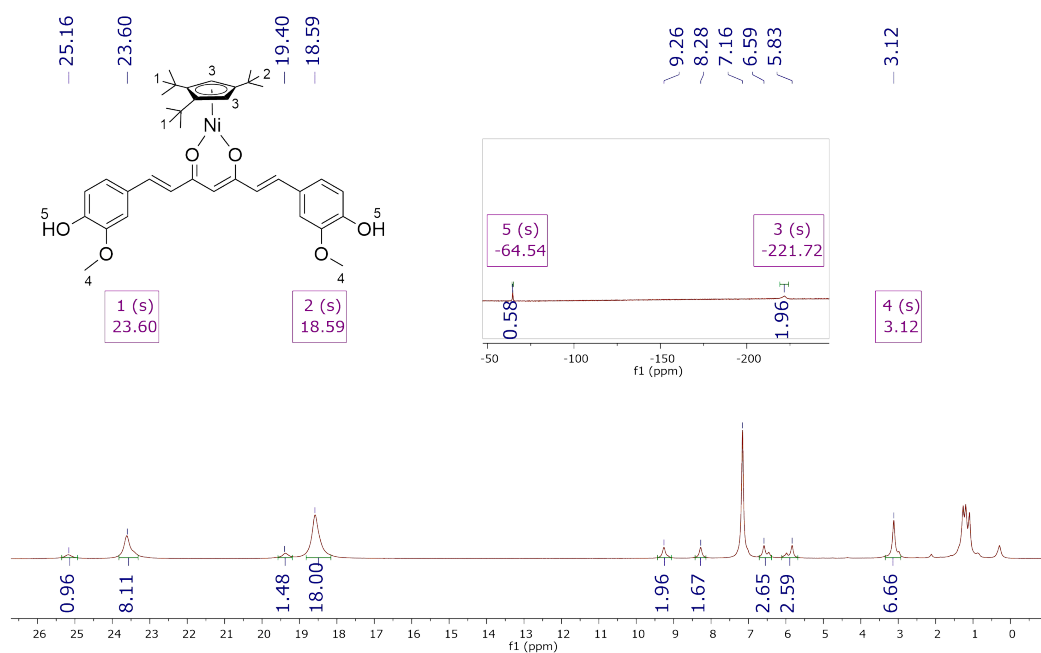


Abb. 6.15.: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\text{curcumin})]$ (**26a**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 6.13.: ^1H -NMR-Daten von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\text{curcumin})]$ (**26a**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Integral	Halbwertsbreite $\Delta v_{1/2}$ [Hz]	Zuordnung
25.16	1H	116	br
23.60	9H	88	br, H-2 , Cp''' - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
19.40	2H	98	br
18.59	18H	120	br, H-1 , Cp''' - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
9.26	2H	50	br
8.28	2H	40	br
6.59	2H	43	br
5.83	2H	43	br
3.12	6H	45	br, H-4 , Ph-OCH_3
-64.54	2H	105	br, H-5 , Ph-OH
-221.72	2H	984	br, H-3 , Cp''' -Ring- H

Für $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\text{curcumin})]$ (**26a**) konnte ein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen werden. Da das H,H-COSY-Spektrum jedoch nur eine $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung zwischen dem Signal bei 6.59 und 9.26 erkennbar. Diese Erkenntnis reicht nicht aus, um die Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum zuzuordnen. Anhand des ^1H - ^{13}C -HMQC-Spektrums lässt sich über die Signale im Bereich von 130 bis 160 ppm aussagen, dass es sich um Kohlenstoffatome ohne Protonenpartner handelt. Dies ist für alle Kohlenstoffatome der Fall, die an Sauerstoff gebunden sind. Das Signal bei 55.52 ppm lässt sich den Kohlenstoffatomen der Methoxygruppe zuordnen. Die Kohlenstoffatome, deren Protonen im ^1H -NMR-Spektrum bei 9.26 und 8.28 ppm in Resonanz treten, können bei 115.82 und 106.17 ppm detektiert werden und die, deren Protonen bei 6.59 und 5.83 ppm in Resonanz treten, bei 125.56 und 126.69 ppm. Weitere Zuordnungen können nicht getroffen werden.

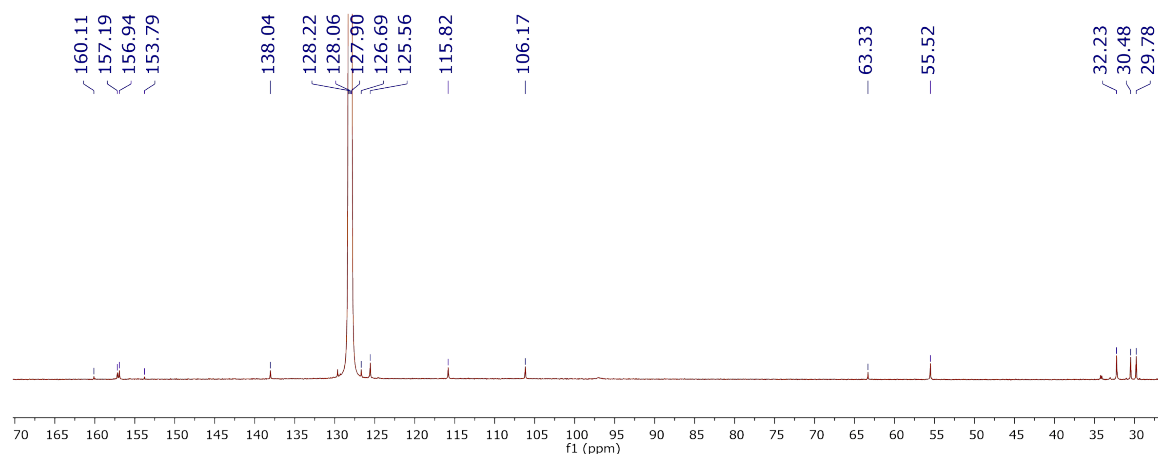


Abb. 6.16.: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\text{curcumin})]$ (**26a**) (100 MHz, 298 K, C_6D_6).

Im ^1H -NMR-Spektrum vom paramagnetischen Komplex $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\text{curcumin})]$ (**26b**) können im Bereich von +40 bis -200 ppm dreizehn Signale detektiert werden (Abbildung 6.17, Tabelle 6.14). Einige wenige Signale können genauer zugeordnet werden. Das Signal bei -165.26 ppm kann den Ringprotonen zugeordnet werden und das Signal bei -41.83 ppm den Protonen der OH-Gruppen des Curcuminliganden. Die breiten Signale zwischen 32 und 13 ppm sind typisch für die Protonen der Isopropylgruppen des ^4Cp -Liganden. Eine weitere Zuordnung kann hier aber nicht stattfinden, da kein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte. Bei 3.07 ppm können mit einem Integral von 6 wahrscheinlich die Protonen der Methoxygruppen des Curcuminliganden detektiert werden. Weitere Signale am Curcuminliganden können nicht genau zugeordnet werden.

Bei 7.13, 7.02 und 2.11 ppm findet man Signale von Toluol, da der Komplex auch nach mehrstündigen Trocknen nicht vollständig vom Lösungsmittel befreit werden konnte.

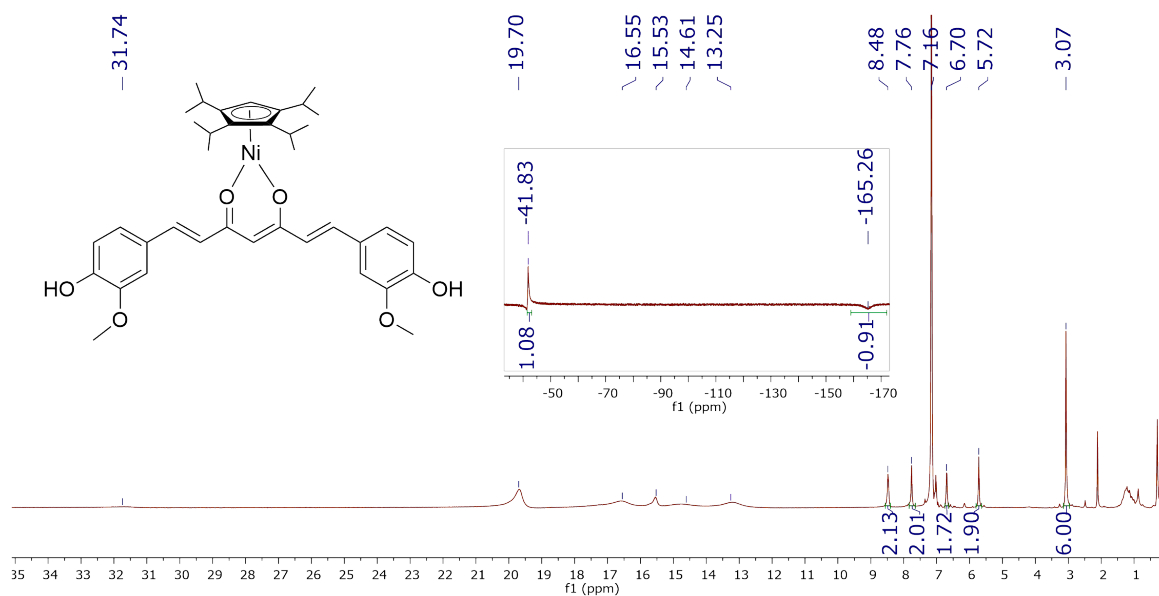


Abb. 6.17.: ^1H -NMR-Spektrum von $[^4\text{CpNi}(\text{curcumin})]$ (**26b**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Tab. 6.14.: ^1H -NMR-Daten von $[\text{}^4\text{CpNi}(\text{curcumin})]$ (**26b**) (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

Verschiebung δ [ppm]	Halbwerts- breite $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	Integral	Zuordnung
31.74	291	-	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
19.70	107	-	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
16.55	243	-	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
15.53	52	-	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
14.61	263	-	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
13.25	240	-	br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
8.48	16	2H	br
7.76	13	2H	br
6.70	17	2H	br
5.72	11	2H	br
3.07	8	6H	br, Ph-OCH_3
-41.83	163	2H	br, 2H, Ph-OH
-165.26	1100*	1H	br, $^4\text{Cp-Ring-H}$

* = Halbwertsbreite aus dem Negativen bestimmt ohne Phasenkorrektur.

Im IR-Spektrum zeigen die Nickel-Curcumin Komplexe **26a** und **26b** neben den Banden, die bereits für die Alkylcyclopentadienylliganden von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) und $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1b**) zugeordnet wurden weitere Banden, die dem Curcuminliganden zugeordnet werden können.

Für beide Komplexe ist eine breite OH-Bande bei 3500 cm^{-1} zu erkennen. Die zusätzliche scharfe Spitze bei 3510 cm^{-1} , wie sie für Curcumin detektiert wurde ist nicht mehr vorhanden.^[137] C=C Valenzschwingungen bei 1625 und 1509 cm^{-1} bzw. 1626 und 1508 cm^{-1} werden ähnlich zur C=C Valenzschwingung im IR-Spektrum von Curcumin detektiert (1628 und 1508 cm^{-1}).^[137] Die C=O Valenzschwingung bei 1603 bzw. 1593 cm^{-1} wird bei Curcumin bei 1604 cm^{-1} beobachtet.^[137] In der Literatur werden diese Beobachtungen darauf zurückgeführt, dass durch die Chelatisierung die Absorptionsbanden, insbesondere des C=O/C=C Doppelbindungsbereichs, zu niedrigeren Wellenzahlen (niedrigeren Energien) verschoben werden.^[137,139,140] Für Curcumin

werden C-H Deformationsschwingungen (in-plane) des aromatischen Ringes bei 1282 und 1233-1115 cm^{-1} beobachtet, die in den Komplexen **26a** und **26b** bei 1156 bzw. 1154 auftreten.^[137] Die genauen Wellenzahlen sind im experimentellen Teil der Arbeit angegeben.

Für $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\text{curcumin})]$ (**26a**) wurde ein UV/VIS-Spektrum aufgenommen und mit dem des Curcumins verglichen. Zunächst wurde ein UV/VIS-Spektrum von Curcumin in Dichlormethan (DCM) aufgenommen (Abbildung 6.18). Dafür wurde eine Lösung mit einer Konzentration von $1.22 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ hergestellt. Da Dichlormethan eine untere Messgrenze von 220 nm hat, kann das Spektrum nur oberhalb dieser Wellenlänge dargestellt werden.

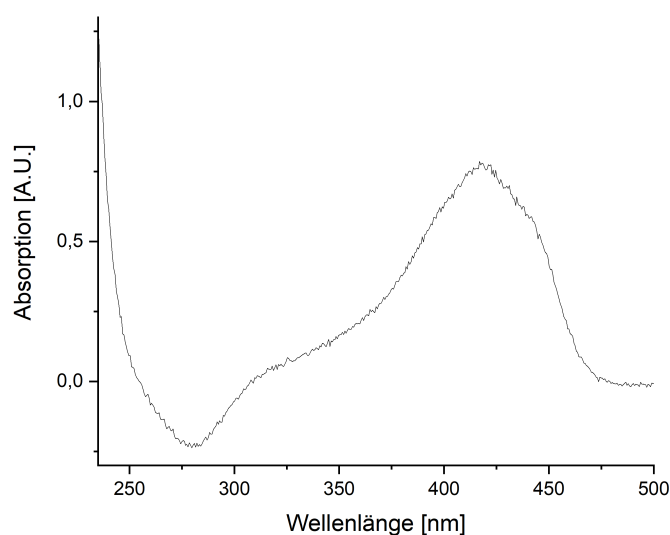


Abb. 6.18.: UV/VIS-Spektrum von Curcumin im Bereich von 230 bis 500 nm in DCM.

In der Literatur werden für Curcumin, gemessen in Ethanol, zwei Absorptionsmaxima angegeben. Die Maxima befinden sich bei 268 nm mit $\log(\varepsilon) = 4.09$ und bei 430 nm mit $\log(\varepsilon) = 4.74$.^[137] Im UV/VIS Spektrum von Curcumin in DCM ist das erste Absorptionsmaximum nicht sichtbar. Es könnte in der Schulter zwischen 310 und 320 nm vermutet werden. Das zweite Absorptionsmaximum ist um 13 nm in den kürzerwelligen Bereich verschoben. Der angegebene $\log(\varepsilon)$ -Wert ist dem gemessenen Wert recht nahe (Tabelle 6.15).

Tab. 6.15.: Vergleich der Absorptionsmaxima der gemessenen UV/VIS Spektren und der Literaturangaben^[137].

	Gemessener Wert (DCM)	Literaturwert (Ethanol) ^[137]
1. Absorptions- maximum	vermutlich zwischen 310 und 320 nm	$\lambda_{max} = 268 \text{ nm}$ $\log(\varepsilon_{max}) = 4.09$
2. Absorptions- maximum	$\lambda_{max} = 417 \text{ nm}$ $\log(\varepsilon_{max}) = 4.81$	$\lambda_{max} = 430 \text{ nm}$ $\log(\varepsilon_{max}) = 4.74$

Die Zuordnung der Absorptionsmaxima kann dadurch erklärt werden, dass für den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang mehr Energie benötigt wird als für den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang.^[53] Daraus folgt, dass der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang für Curcumin in Ethanol bei kleinerer Wellenlänge liegt, nämlich 268 nm. Der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang für Curcumin in Ethanol findet sich bei einer größeren Wellenlänge von 430 nm.

Die Änderung des Lösungsmittels von Ethanol (polares, protisches Solvenz) zu DCM (unpolares Solvenz) führt für den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zu einer hypsochromen Verschiebung (zu kleineren Wellenlängen hin) und für den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zu einer bathochromen Verschiebung (zu längeren Wellenlängen hin).^[53]

Dies führt nun dazu, dass der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang von 430 nm zu 417 nm verschoben wird. Der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang, der mit Ethanol als Lösungsmittel bei 268 nm liegt, ist in DCM wahrscheinlich in der Schulter zwischen 310 und 320 nm zu finden. Der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zeigt eine deutlichere Veränderung als der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang^[53]. Die deckt sich mit den hier gewonnen Ergebnissen.

Da Komplex $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\text{curcumin})]$ (**26a**) luftempfindlich ist fand die Probenvorbereitung in der Glovebox statt und die Lösung wurde in eine Küvette mit Deckel überführt und ausgeschleust. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan, getrocknet über P_2O_5 , verwendet. Für das UV/VIS-Spektrum wurde eine Lösung von $1.4 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ hergestellt. Abbildung 6.18 und 6.19 zeigen eine Absorption unter 0. Hier könnte es zu verschiedenen Fehlerquellen gekommen sein, z.B. eine Verschiebung der Lichtleiter zwischen zwei Messungen oder eine verunreinigte Küvette.

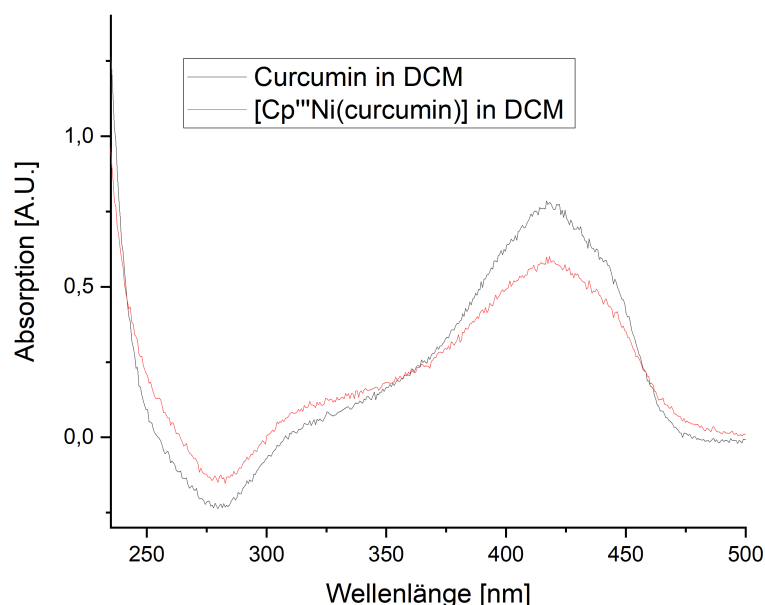


Abb. 6.19.: UV/VIS-Spektrum von Curcumin (schwarz) und $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\text{curcumin})]$ (**26a**) (rot) im Bereich von 230 bis 500 nm in DCM.

Das Absorptionsmaximum bei 418 nm ($\log(\epsilon_{\text{max}}) = 4.627$) ist um 1 nm gegenüber dem freien, neutralen Farbstoff verschoben. Die bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorption des Komplexes ist auf den anionischen Charakter des Liganden zurückzuführen.^[141]

Der Metallchelatrium kann als „auxochrome Gruppe“ angesehen werden, dessen Wirkung der Elektronegativität des Zentralatoms umgekehrt proportional ist. Dabei erzeugt die Metallchelatgruppe eine langwellige Verschiebung des Absorptionsmaximums.^[142] Aufgrund der hohen Elektronegativität des Nickel-Zentralatoms kann nur eine kleine Verschiebung des Absorptionsmaximums beobachtet werden.

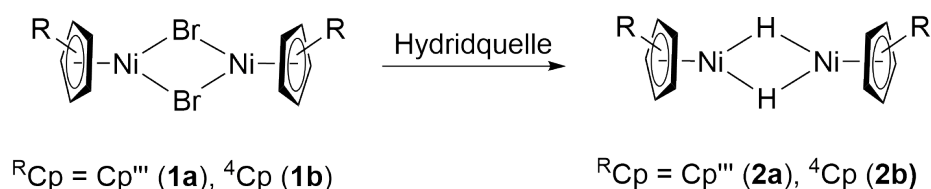
Die Absorptionsmaxima für $\text{M}(\text{Curc})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Pd}$, Curc = Curcumin) zeigen eine Verschiebung von 1-8 nm gegenüber dem Absorptionsmaximum von Curcumin. Weiterhin können zwischen 410-413 und 448-454 nm zusätzliche Banden detektiert werden, die Curcumin \rightarrow Metall Charge-Transfer-Übergängen zuzuordnen sind.^[140]

Im UV/VIS-Spektrum von $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\text{curcumin})]$ (**26a**) sind keine zusätzlichen Banden sichtbar. Eventuell verschwinden sie in den anderen Banden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

7.1. Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ und $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ in nichtaromatischen Lösungsmitteln

Im ersten Kapitel der vorliegenden Dissertation wurde auf der Arbeit von *Schädlich* aufgebaut. Ausgehend von Bis $[(\mu\text{-bromido})(1,2,4\text{-tri-}t\text{-butyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)}]$ (**1a**) und Bis $[(\mu\text{-bromido})(1,2,3,4\text{-tetraisopropyl-cyclopentadienyl})\text{nickel(II)}]$ (**1b**) konnten die Hydrid-Dimere **2a** und **2b** synthetisiert und durch Kältekristallisation als reine Feststoffe erhalten werden (Schema 7.1). Hierbei eignete sich die Umsetzung von **1a** bzw. **1b** mit einem Überschuss Natriumhydrid bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ am besten.

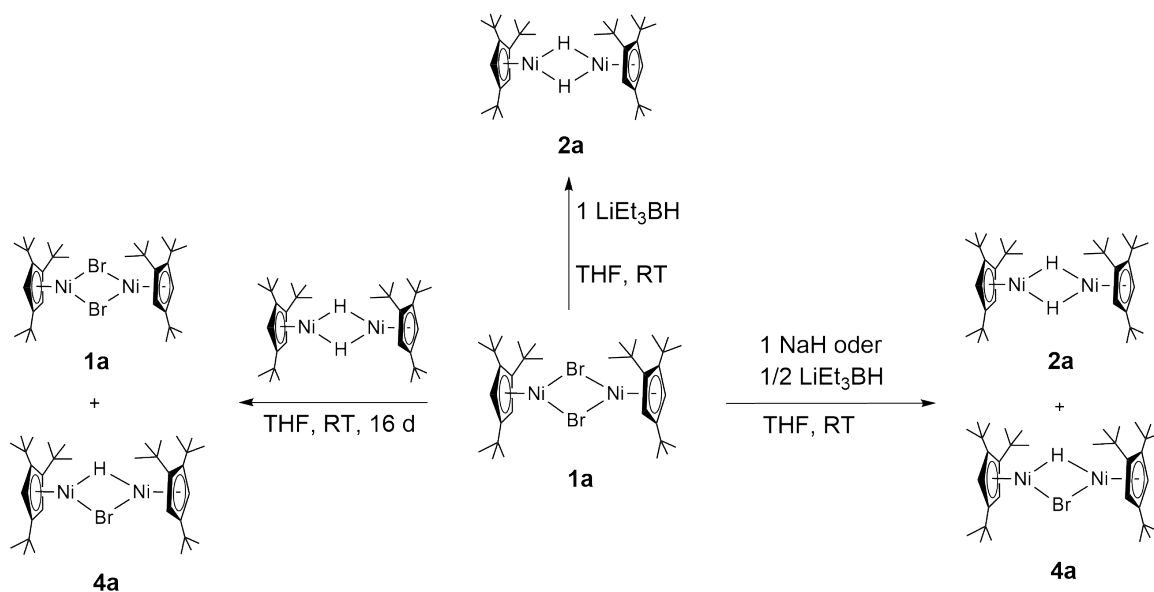


Schema 7.1.: Synthese von Hydrido-verbrückten Nickel(II)-Komplexen.

Die Umsetzung von **1a** mit **2a** zeigte im ^1H -NMR-Spektrum nur Spuren des gewünschten Komplexes $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4a**). Nach acht Tagen konnte ein Produktgemisch aus **4a**, **1a** und **2a** detektiert werden. Nach einer Reaktionszeit von 16 Tagen nur noch **4a** und **1a**.

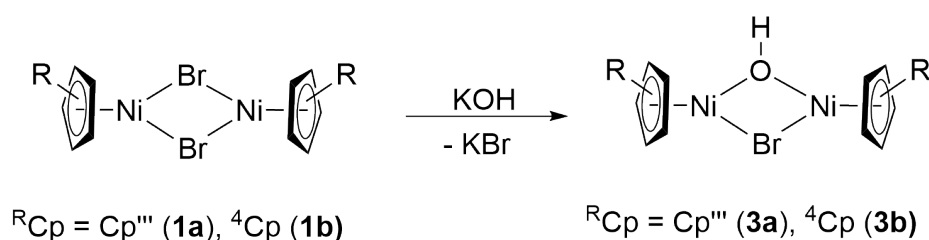
Weitere Reaktionsversuche mit NaH und LiEt_3BH ausgehend von **1a** zeigten nur ein Produktgemisch aus $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4a**) und **1a** oder $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ (**4a**) und **2a** (Schema 7.2).

Bei der Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) mit einem Äquivalent LiEt_3BH bildete sich nur $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**) (Schema 7.2). Dies könnte sich dadurch erklären lassen, dass Triethyl(hydrido)borat auch Ethyl-Anionen auf Nickel übertragen kann, die unter $\beta\text{-H}$ -Eliminierung als Hydridquelle fungieren. Analog zum Nicheffekt von Ziegler könnten Intermediate mit $\text{B-CH}_2\text{Me-Ni}$ -Brücken gebildet werden. Die Umsetzung mit einem Äquivalent LiEt_3BH zeigte nur eine sehr geringe Ausbeute und eignet sich nicht zur Synthese von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**2a**).



Schema 7.2.: Syntheseveruche von Halogenido-Hydrido-verbrückten Nickel(II)-Komplexen.

Durch Reduktion von $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) mit Kaliumgraphit ($\text{KC}_{10.3}$) wurden Signale im ^1H -NMR-Spektrum detektiert, die zuvor dem Dinickelocen $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}]_2$ zugeordnet wurden. Eine Röntgenstrukturanalyse konnte zunächst nur zeigen, dass zwei $\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}$ -Fragmente über ein Bromidoanion verbrückt sind. Anhand der Elektronendichte wurde vermutet, dass der andere verbrückende Ligand ein O-, N- oder C-Atom beinhaltet. Da es sich wahrscheinlich um $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ handelte, wurde der Komplex gezielt synthetisiert (Schema 7.3). Der erhaltene Komplex zeigte im ^1H -NMR-Spektrum die Signale, die zuvor dem Dinickelocen $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}]_2$ zugeordnet worden waren.



Schema 7.3.: Synthese von Halogenido-Hydroxido-verbrückten Nickel(II)-Komplexen.

Mit dem Hydrido-verbrückten Komplex **2a** wurden verschiedene Reaktionen durchgeführt um die Hydride auf andere Verbindungen zu übertragen und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}]$ -Fragmente zu erhalten. Umsetzungen von **2a** mit 3,5-Di-*tert*-butyl-o-benzochinon oder HCp zeigten jedoch keine Umsetzung. Die Erwärmung des Hydrid-Dimers **2b** auf 160 °C in einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar für längere Zeit zeigte auch nur eine Sublimation des Dimers an der Glaswand. Das NMR-Spektrum zeigte keine Veränderung.

Die Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1b**) mit einem Überschuss Natriumhydrid in deuterierten THF zeigte im ^1H -NMR-Spektrum keinen Hinweis, ob die Hydride von Natriumhydrid oder aus dem Lösungsmittel kommen, da für die verbrückenden Hydride keine Signale zu beobachten sind. Auch ein IR-Spektrum lieferte keinen eindeutigen Hinweis. Die Reaktion müsste mehrmals wiederholt werden und IR-Spektren mit Spektren von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1b**) verglichen werden.

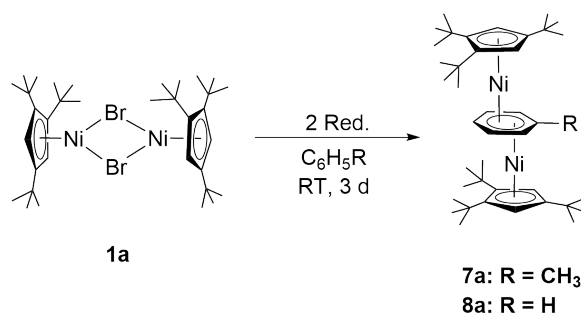
Im Laufe der Arbeit zeigte sich, dass das Reduktionsmittel Na_3Sb_7 für die Reduktion in nichtaromatischen Lösungsmitteln völlig ungeeignet ist, da es auch frisch synthetisiert Spuren von NaOH enthält und bei den Umsetzungen im NMR-Spektrum Signale für $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-OH})]_2$ detektiert werden können.

Halogenido-Hydrido-verbrückte Nickelkomplexe könnten ausgehend von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Cl})]_2$ erhalten werden.

Aufgrund der in dieser Arbeit geschilderten Beobachtungen führt die Umsetzung von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-H})]$ mit Natriumhydrid wahrscheinlich zum Dihydrid $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ und nicht zum Dinickelocen $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}]_2$.

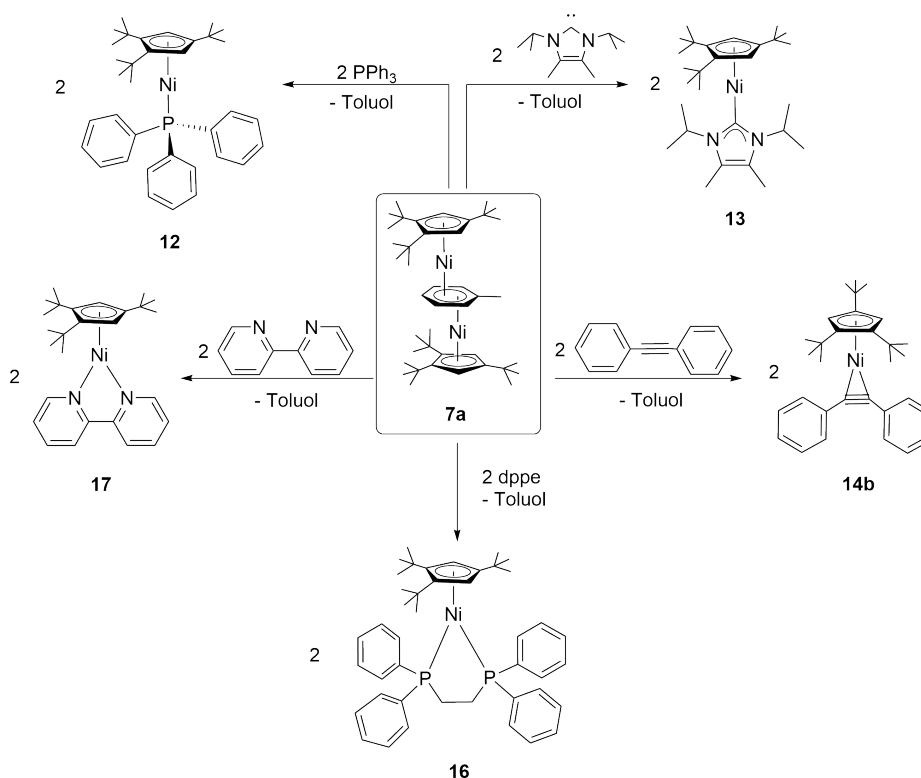
7.2. Synthese und Reaktivitätsuntersuchung von Nickel-Tripeldeckerkomplexen

Reduktionen von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) in aromatischen Lösungsmitteln führten zu Tripeldeckerkomplexen mit Toluol oder Benzol als Brückenliganden. Als Reduktionsmittel zeigte Na_3Sb_7 mit 58 % die beste Ausbeute.



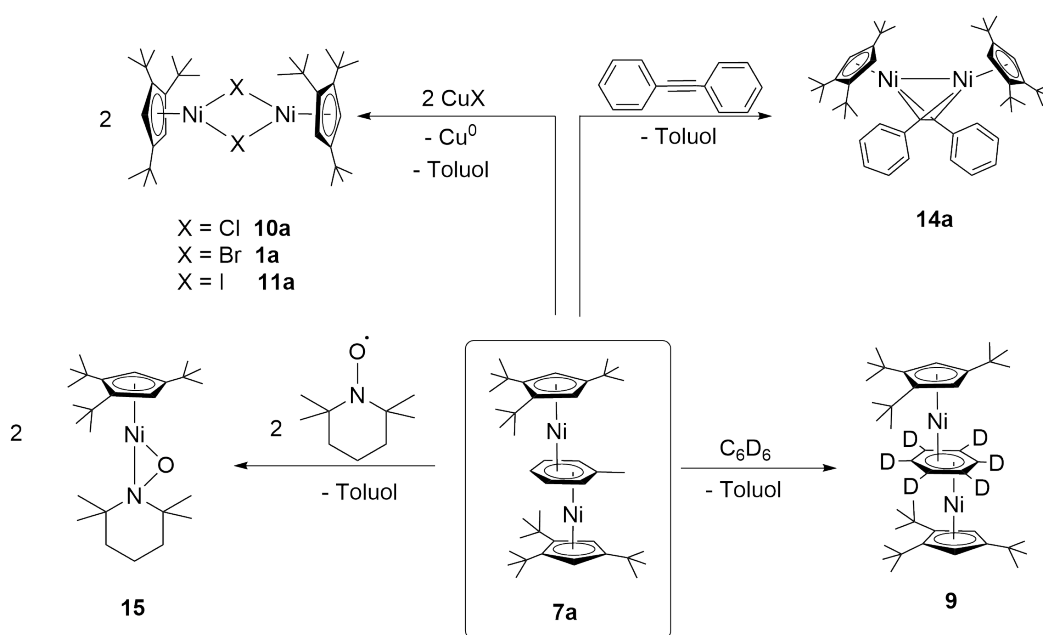
Schema 7.4.: Synthese von Arenverbrückten Nickel(II)-Tripeldeckerkomplexen.

Ausgehend von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) konnte eine Vielzahl von Ni(I)- und Ni(II)-Komplexen erhalten werden, indem Komplex **7a** mit verschiedenen Nucleophilen umgesetzt wurde. Komplex **7a** zeigte sich dabei als Ni(I)-Quelle, da Toluol bereits bei Raumtemperatur abgespalten wird. Für die 17 VE-Komplexe $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{PPh}_3)]$ (**12**), $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**13**) und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (**14b**) konnten Kristallstrukturen erhalten werden. Die erfolgreiche Synthese der 19 VE-Komplexe $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{bipy})]$ (**17**) und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{dppe})]$ (**16**) konnte mit Hilfe von ESI-MS belegt werden.



Schema 7.5.: Synthese von Ni(I)-Komplexen ausgehend von Komplex **7a**.

Neben den Ni(I)-Komplexen konnten auch Ni(II)-Komplexe synthetisiert werden. Bei einer NMR-Messung in C_6D_6 konnte ein Aromatenaustausch beobachtet werden. Mit einem Äquivalent Diphenylacetylen konnte Komplex **14a** synthetisiert werden und die Ni-Ni-Bindung durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. In einer Redoxreaktion oxidieren zwei Äquivalente Cu^I den verbrückenden Toluolliganden und Cu^I wird zu Cu^0 reduziert. So können die Zweikernkomplexe **10a** und **11a** erhalten werden. Mit dem Radikal TEMPO wird $[Cp'''Ni(TEMPO)]$ (**15**) gebildet. Die Kristallstruktur zeigt einen side-on-kooordinierten TEMPO-Liganden.



Schema 7.6.: Synthese von Ni(II)-Komplexen ausgehend von Komplex **7a**.

Es wäre möglich, dass es sich bei $[(Cp'''Ni)_2(\mu, \eta^3: \eta^3-d_6-Benzol)]$ (**9**) um den von *Zimmer* als Hexa(*tert*-butyl)dinickelocen beschriebenen Komplex handelt. Die Signale im 1H -NMR-Spektrum sind identisch. Das 1:1:1-Triplett bei 72 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum wird von *Zimmer* nicht beschrieben. Die aufgenommenen Spektren von *Zimmer* sind nicht einsehbar. Die beschriebene gelb-braune Farbe könnte durch Verunreinigungen zu Stande gekommen sein, während Komplex **9** violett ist.^[38]

Die Umsetzung von **7a** mit Wasserstoff bei Normaldruck zeigte keine Farbänderung der Reaktionslösung. Nach vier Stunden konnte die Bildung eines Nickelspiegels beobachtet werden (Abbildung 7.1).

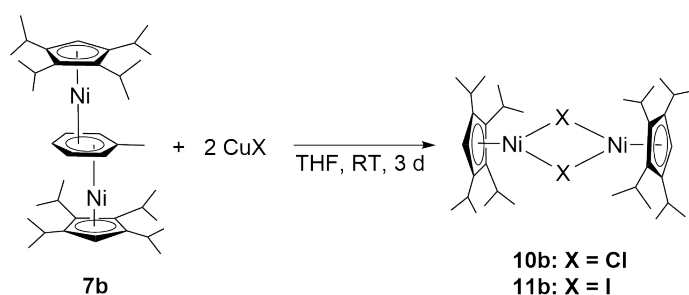


Abb. 7.1.: Umsetzung von **7a** mit Wasserstoff bei Normaldruck.

Außer weiteren *C*-, *N*- und *P*-Nukleophilen könnten auch *S*-Nukleophile oder Chalkogene wie S₈, Se oder Te mit dem Toluolkomplex **7a** umgesetzt werden. Ein weitere interessanter Reaktionspartner wäre weißer Phosphor.

Auch die mononuklearen Komplexe [Cp'''NiL] (L = NHC, PPh₃) könnten mit Chalkogenen umgesetzt werden und Komplexe der Form [Cp'''NiL(μ-E)]₂ (L = NHC, PPh₃; E = S, Se, Te) erhalten werden. Mit dem Radikal TEMPO könnte der Komplex [Cp'''Ni(TEMPO)L] (L = NHC, PPh₃) synthetisiert werden. [(Cp'''NiL)₂(μ-η¹:η¹-P₄)] (L = NHC, PPh₃) könnte durch Umsetzung von [Cp'''NiL] (L = NHC, PPh₃) mit P₄ erhalten werden.

Zur Vervollständigung der sperrigen Alkylcyclopentadienylnickelkomplexe mit verbrückenden Halogeniden wurde [Bis{(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)nickel(II)}-(μ,η³:η³-Toluol)] (**7b**) synthetisiert und mit Kupferchlorid und -iodid umgesetzt (Schema 7.7).



Schema 7.7.: Synthese von Halogenido-verbrückten Tetraisopropyl-cyclopentadienylnickel(II)-Komplexen.

7.3. Weitere Nickel-Halbsandwichkomplexe

Da in dieser Arbeit ein einfacher Zugang zu den Komplexen $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**10a**) und $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-I})]_2$ (**11a**) gelegt wurde, konnte durch Umsetzung mit Triphenylphosphan Komplex **18** und **19** charakterisiert werden (Abbildung 7.2). Für $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiCl}(\text{PPh}_3)]$ (**18**) konnte eine Kristallstruktur erhalten werden.

Der kationische Ni(II)-Komplex $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{dppe})]\text{Br}$ (**20**) konnte durch Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) mit zwei Äquivalenten 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan isoliert und charakterisiert werden (Abbildung 7.2).

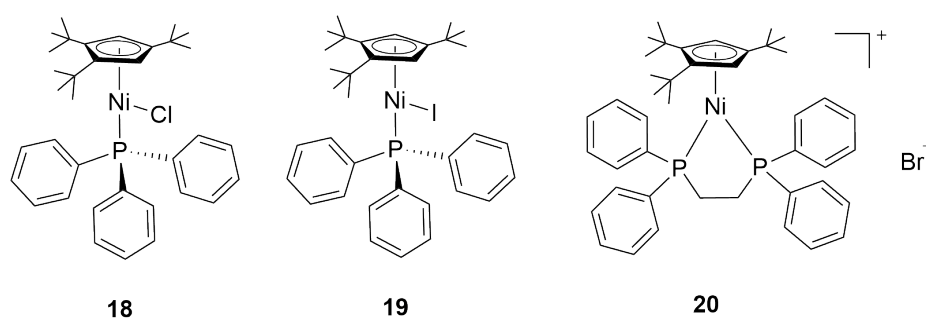


Abb. 7.2.: Halbsandwichkomplexe mit tertiären und zweizähligen Phosphanen.

Nickelkomplexe mit *N*-heterocyclischen Carbenen können auf verschiedene Arten hergestellt werden. Ein freies Carben kann an das Bromid-Dimer **1a** addiert werden und benötigt keine Abgangsgruppe. Imidazoliumsalze können mit $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**23a**) umgesetzt werden und durch Abstraktion von $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ wird das Carben und ein Bromidoanion an das $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}$ -Fragment addiert (Abbildung 7.3).

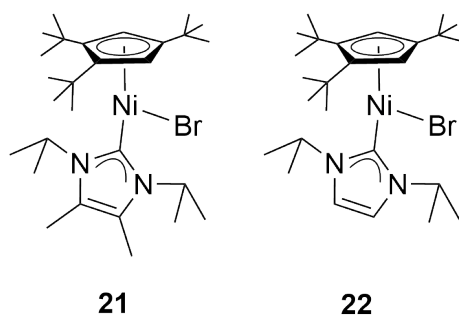
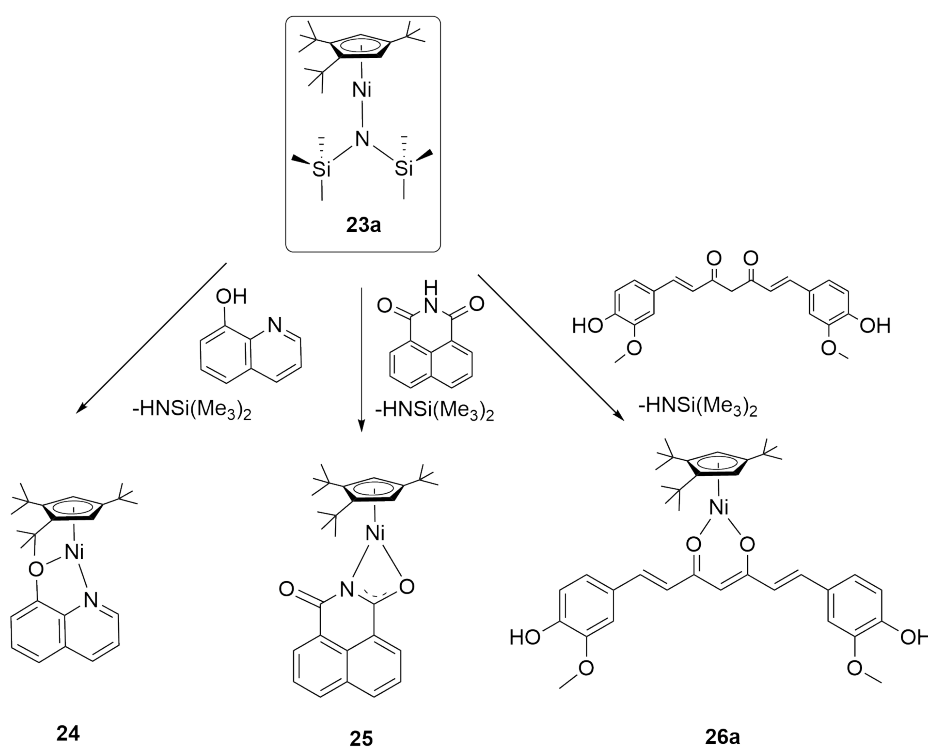


Abb. 7.3.: Halbsandwichkomplexe mit *N*-Heterocyclischen Carbenen.

7.4. Synthese von Alkylcyclopentadienylnickel(II)-Komplexen mit *N*- und *O*-Donorliganden

Die Synthese von einkernigen Ni(II)-Komplexen gelang mit $[^R\text{CpNiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ ($^R\text{Cp} = \text{Cp}'''$ (**23a**), ^4Cp (**23b**)) als Edukte, die nach der Vorschrift von *Schädlich*^[39] dargestellt werden konnten. Die Umsetzungen mit harten Chelatliganden erfolgten bei Raumtemperatur in Pentan. Durch die Eigenschaft des Bis(trimethylsilylamid)liganden als Brönsted Base konnte die Umsetzung der Chelatliganden ohne weitere Metallierung erfolgen. Für **24** konnte eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden.



Schema 7.8.: Synthese von Ni(II)-Komplexen ausgehend von Komplex **23a**.

Die Reaktion von **23a** mit Indanthren zeigte auch nach einer Reaktionszeit von zwei Wochen keine Umsetzung. Bei der Umsetzung mit Acridon, Sudan Blau II und Phthalimid konnten die Produkte nicht klar identifiziert werden.

Die Umsetzung von **23a** mit Chinizarin nach *Schädlich* wurde nochmal aufgegriffen. Es wurde sowohl eine Reaktion mit einem, als auch mit zwei Äquivalenten durchgeführt. In beiden Fällen erhielt man dasselbe NMR-Spektrum. Eine Kristallstruktur, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr verfeinert werden konnte, zeigte, dass es sich um $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\text{chinizarin})]$ handelt.

8. Experimenteller Teil

8.1. Allgemeine Arbeitsmethoden

Die im Folgenden beschriebenen Synthesen wurden mit Hilfe der Schlenktechnik unter Schutzgas (Argon 5.0 oder Stickstoff 5.0) durchgeführt. Zum Feuchtigkeits- und Luftausschluss wurden alle Glasgeräte und Apparaturen vor Gebrauch ausgeheizt und mehrmals evakuiert. Weiterhin wurde an zwei Gloveboxen der Firmen *MBraun*, *Garching* (Inertgas Argon 5.0) und *GS GLOVEBOX, Systemtechnik GmbH* (Inertgas Argon 5.0) gearbeitet. Alle luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden in den Gloveboxen aufbewahrt. Sofern nicht anders angegeben, wurden die kommerziell erworbenen Verbindungen (TCI Chemicals, Strem, Sigma Aldrich, Alfa Aesar, ABCR) ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die im Arbeitskreis bereits erhaltenen Substanzen wurden, je nach Bedarf, aufgereinigt und anschließend verwendet. Die Substanzen wurden in den Gloveboxen eingewogen (Messbereich bis 0.001 g) und innerhalb oder außerhalb der Glovebox gerührt. Ein Kühltisch (-30 °C) in der Glovebox ermöglichte schnelles und sicheres Arbeiten beim Umkristallisieren der nachfolgenden Komplexe. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Vorschrift getrocknet, destilliert und unter Stickstoff aufbewahrt. Acetonitril und Dichlormethan wurden über Phosphorpentoxid getrocknet, Diethylether und THF über Kalium. Benzol-d₆, Diethylether und Pentan wurden über eine Natrium/Kalium-Legierung (Pentan später über Phosphorpentoxid) und Toluol über Natrium (später Phosphorpentoxid) getrocknet. Benzol-d₆ wurde vor der Nutzung umkondensiert.

Kernresonanzspektroskopie: Die ¹H-, ¹³C und ³¹P-Kernresonanzspektren wurden an dem Puls-FT-NMR Geräten der Firma Bruker vom Typ *AVANCE 400* (¹H: 400.13 MHz, ¹³C: 100.61 MHz) und *AVANCE 600* (¹H: 600.13 MHz, ¹³C: 150.90 MHz) bei Raumtemperatur (20 °C) (wenn nicht anders angegeben) aufgenommen. Die chemische Verschiebung der Signale sind in ppm angegeben, anhand der δ -Skala. Die Kopplungskonstante J wird in Hertz (Hz) angegeben. Durch folgende Abkürzungen werden die jeweiligen Multiplizitäten angegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett, br = breit. Bei der Interpretation der Spektren wurden bei ¹H-NMR-Spektren die Restprotonen (C₆D₆ = 7.16 ppm) und die natürlich vorkommenden ¹³C-Atome der deuterierten Lösungsmittel als Standard verwendet

($\text{C}_6\text{D}_6 = 128.0$ ppm). Luftempfindliche Verbindungen wurden in der Glovebox in ein NMR-Röhrchen abgefüllt und mit einem Teflonverschluss verschlossen. Sofern die dafür verwendeten Verschlüsse keine Verschleißerscheinungen zeigten, konnten die Proben auch außerhalb der Glovebox wochenlang in dem NMR-Röhrchen aufbewahrt werden.

Elementaranalyse: CHNS-Elementaranalysen wurden von der Analytikabteilung des Fachbereichs Chemie der TU Kaiserslautern an einem *Vario Micro Cube* der Firma *Elementar Analysentechnik/ Hanau* durchgeführt. Luftempfindliche Substanzen wurden in der Glovebox unter Argonatmosphäre in Zinnkapseln gefüllt und dicht verschlossen.

Röntgenstrukturanalysen: Die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen erfolgte an der TU Kaiserslautern durch Dr. Yu Sun an einem Röntgen-Diffraktometer *Oxford Diffraction Gemini S Ultra* oder durch Dr. Jens Langer (FAU Erlangen-Nürnberg) an einem Röntgen-Diffraktometer *SuperNova, Dual, Cu at zero, AtlasS2*.

Schmelzpunktbestimmung: Die Bestimmung der Schmelzpunkte wurde an einem *SMP-20* Gerät der Firma *Büchi* durchgeführt. Kleine Mengen der oxidations- und hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden in einer Glaskapillare unter vermindertem Druck abgeschmolzen und anschließend im *Rotitherm*-H-Öl in einem Temperaturbereich von 23 °C bis 180 °C erhitzt.

Infrarotspektroskopie: Die Infrarotspektren wurden an einem *FT/IR-4100 type A* Spektrometer der Firma *JASCO* aufgenommen. Die zu vermessenden Proben wurden in der Glovebox mit Kaliumbromid verrieben. Das Presswerkzeug mit der pulverigen Probe wurde in einem mit Argon gefüllten Latexhandschuh zur Presse gebracht und nach dem Ausschleusen direkt bei Raumtemperatur vermessen. Das verwendete Kaliumbromid wurde über mehrere Tage in einem Ofen bei einer Temperatur von 160 °C unter Vakuum ausgeheizt und anschließend in der Glovebox aufbewahrt.

ESI-MS: Elektrospray-Ionisations-Massenspektren (ESI-MS) wurden an einem *Amazon ETD* der Firma *Bruker Daltonics* mit Ionenfalle aufgenommen. Hierbei wurde der positive Ionenkanal gemessen. Der Scanbereich lag zwischen 50 und 1500 m/z. Die zu vermessende Probe wurde jeweils in der Glovebox unter Argon in trockenem und entgastem Acetonitril mit wenig Pentan gelöst und in einem Druckschlenkrohr sofort zur Messung gebracht. Als Trägergas diente Stickstoff. Das Gerät wurde mittels Bruker

TrapControl Software bedient und die Spektren mithilfe von Bruker *DataAnalysis 5.3* Software bearbeitet.

UV/Vis-Spektroskopie: Die UV/VIS-Spektren wurden mit einem faseroptischen Spektrometer *AvaSpec-USB2* der Firma *Avantes* in einer Quarzglasküvette der Schichtdicke 10 mm bei Raumtemperatur gemessen.

Gaschromatographie: Die Gaschromatogramme wurden an einem *Hewlett Packard HP 5890 Series II* Gerät aufgenommen. Die Temperatur betrug 90 °C bei Injektion der Probe und konnte mit einer Heizrate von 7 °C/min bis 280 °C erhöht werden. Als Säule diente eine bis mindestens 340 °C temperaturstabile *OPTIMA-1* Säule aus 100 % Polydimethylsiloxan (50 m Länge, 0.32 mm Innendurchmesser, 0.5 µm Filmdicke).

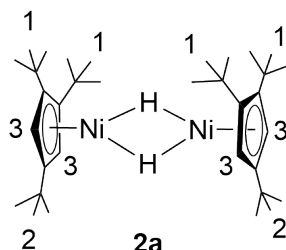
8.2. Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach den angegebenen Literaturstellen synthetisiert oder waren im Arbeitskreis vorrätig und werden daher nicht in den Synthesevorschriften beschrieben:

- NaCp''' [49,50]
- Na^4Cp [51]
- $\text{NiBr}_2(\text{DME})$ [42]
- $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ [38]
- $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ [48]
- $[\text{Cp}''' \text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ [39]

8.3. Synthesevorschriften

8.3.1. Bis[(μ -hydrido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (2a)



Methode A. Die Synthese erfolgte in Anlehnung an Vorschriften von *Berry*^[55] und *Schädlich*^[39].

Eine dunkelrote Lösung von $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ (**1a**) (300 mg, 0.4 mmol) in THF (8 mL) wurde für eine Stunde bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Eine Suspension von NaH (60 mg, 2.4 mmol) in THF (8 mL) wurde separat auch für eine Stunde bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Die Lösung wurde zu der Suspension dazugegeben und für eine weitere Stunde bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Das Reaktionsgefäß blieb für 12 h im Kältebad, welches dabei langsam auf Raumtemperatur auftaute. Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 21 h wurde das Lösungsmittel des dunkelbraunen Reaktionsgemisches im Ölpumpenvakuum entfernt und der dunkelbraune Rückstand mit Pentan extrahiert. Ein farbloser Niederschlag wurde abzentrifugiert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Anschließend wurde das dunkelbraune Rohprodukt bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus Pentan umkristallisiert. Das Produkt konnte als dunkelgrün-brauner, kristalliner Feststoff gewonnen werden.

Ausbeute: 65 mg (0.11 mmol, 27 %).

^1H -NMR (400 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 14.46$ (br, 18H, H-2, $\Delta\nu_{1/2} = 55\text{ Hz}$), 11.25 (br, 36H, H-1, $\Delta\nu_{1/2} = 64\text{ Hz}$), -142.10 (br, 4H, H-3, $\Delta\nu_{1/2} = 306\text{ Hz}$) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{Ni}_2$ (586.24 g/mol)

Theoriewert: C: 69.66 % H: 10.32 %

Messwert: C: 69.69 % H: 10.19 %

Methode B. Zu einer Lösung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ (**1a**) (150 mg, 0.21 mmol) in THF oder Pentan (15 mL) wurde LiEt_3BH in THF (1 M, 0.41 mL) dazugegeben. Das Reaktionsgemisch färbte sich innerhalb einer Minute von rot nach braun. Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel entfernt und der braune Rückstand mit Pentan extrahiert. Unlösliche Rückstände wurden abzentrifugiert und die Lösung eingengt. Da das Produkt nicht auskristallisierte wurde die Lösung im Ölpumpenvakuum entfernt und der braune Rückstand mit Acetonitril gewaschen. Die Acetonitrillösung wurde verworfen und der Rückstand getrocknet. Das Produkt konnte nach dem Umkristallisieren aus Pentan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ als dunkelgrün-brauner Feststoff gewonnen werden.

Ausbeute: 30 mg (0.05 mmol, 25 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 14.47$ (br, 18H, H-2, $\Delta v_{1/2} = 56$ Hz), 11.26 (br, 36H, H-1, $\Delta v_{1/2} = 58$ Hz), -141.96 (br, 4H, H-3, $\Delta v_{1/2} = 495$ Hz) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{Ni}_2$ (586.24 g/mol)

Theoriewert: C: 69.66 % H: 10.32 %

Messwert: C: 68.52 % H: 9.75 %

Methode C. Zu einer Lösung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ (**1a**) (200 mg, 0.27 mmol) in THF (10 mL), die 30 Minuten bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt wurde, wurde Isopropylmagnesiumchlorid (56 mg, 0.54 mmol) in THF (2.0 M, 0.27 mL) dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung innerhalb von einer Minute von rot nach gelbbraun färbte. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde der braune Rückstand mit Pentan extrahiert. Unlösliche Rückstände wurden abzentrifugiert und die Lösung eingengt. Da das Produkt nicht auskristallisierte wurde die Lösung im Ölpumpenvakuum entfernt und der braune Rückstand mit Diethylether/Acetonitril (1:2) gewaschen. Die Acetonitril-Diethylether-Lösung wurde verworfen und der Rückstand getrocknet. Das Produkt konnte nach dem Umkristallisieren aus Pentan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ als dunkelgrün-brauner Feststoff gewonnen werden.

Ausbeute: 20 mg (0.03 mmol, 12 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 14.51$ (br, 18H, H-2, $\Delta v_{1/2} = 59$ Hz), 11.29 (br, 36H, H-1, $\Delta v_{1/2} = 69$ Hz), -142.57 (br, 4H, H-3, $\Delta v_{1/2} = 550$ Hz) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{Ni}_2$ (586.24 g/mol)

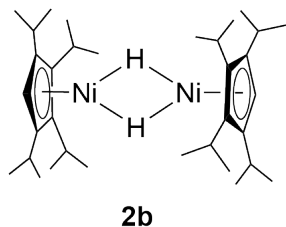
Theoriewert: C: 69.66 % H: 10.32 %

Messwert: C: 69.22 % H: 10.38 %

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2955$ (s), 2908 (m), 2860 (m), 1630 (w), 1486 (m), 1457 (m), 1389 (w), 1357 (m), 1261 (m), 1246 (m), 1161 (m), 1096 (w), 1020 (w), 826 (m), 802 (w) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 121 °C

8.3.2. Bis[(μ -hydrido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (2b)



Die Synthese erfolgte in Anlehnung an Vorschriften von *Berry*^[55] und *Schädlich*^[39]. Eine dunkelrote Lösung von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ (**1b**) (400 mg, 0.54 mmol) in THF (10 mL) wurde für eine Stunde bei -20 °C gekühlt. Die Suspension von NaH (80 mg, 3.24 mmol) in THF (10 mL) wurde separat auch für eine Stunde bei -20 °C gekühlt. Die Lösung wurde zu der Suspension dazugegeben und für eine weitere Stunde bei -20 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur aufgewärmt. Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 24 h wurde das Lösungsmittel des dunkelbraunen Reaktionsgemisches im Ölpumpenvakuum entfernt und der dunkelbraune Rückstand mit Pentan extrahiert. Unlösliche Rückstände wurden abzentrifugiert. Die erhaltene Lösung wurde eingengt und bei -30 °C aus Pentan umkristallisiert. Das Produkt konnte als dunkelgrün-brauner, kristalliner Feststoff gewonnen werden.

Ausbeute: 107 mg (0.18 mmol, 34 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 19.92$ (br, $^4\text{Cp-C}(\text{CH}_3)_2$, $\Delta v_{1/2} = 94$ Hz), 14.10 (br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$, $\Delta v_{1/2} = 338$ Hz), 13.32 (br, $^4\text{Cp-C}(\text{CH}_3)_2$, $\Delta v_{1/2} = 342$ Hz), 10.17 (br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$, $\Delta v_{1/2} = 114$ Hz), -154.61 (br, $^4\text{Cp-Ring-H}$, $\Delta v_{1/2} = 603$ Hz) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2962$ (s), 2930 (s), 2869 (s), 1623 (m), 1458 (s), 1375 (s), 1362 (s), 1260 (m), 1184 (m), 1088 (m), 808 (m) cm^{-1} .

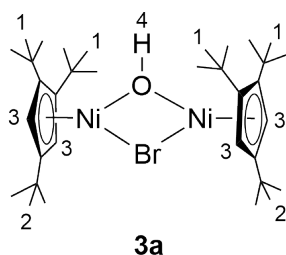
Schmelzpunkt: 90-92 °C

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{Ni}_2$ (586.24 g/mol)

Theoriewert: C: 69.66 % H: 10.32 %

Messwert: C: 68.66 % H: 9.59 %

8.3.3. [(Bis(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II))(μ -bromido)-(μ -hydroxido)] (3a)



Zu einer Lösung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) (200 mg, 0.27 mmol) in THF (10 mL) wurde Kaliumhydroxid (15 mg, 0.27 mmol) dazugegeben. Das Reaktionsgemisch färbte sich dabei von dunkelrot nach hellrot. Nach einer Reaktionszeit von drei Tagen wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert, wobei unlösliche Rückstände abzentrifugiert wurden. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde konnte das Produkt nach Umkristallisation aus Pentan bei -30 °C als orangefarbener Feststoff gewonnen werden.

Ausbeute: 127 mg (0.19 mmol, 69 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 22.22$ (br, 18H, H-2, $\Delta v_{1/2} = 25$ Hz), 16.76 (br, 36H, H-1, $\Delta v_{1/2} = 25$ Hz), -9.19 (br, 1H, H-4, $\Delta v_{1/2} = 156$ Hz), -245.94 (br, 4H, H-3, $\Delta v_{1/2} = 249$ Hz) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3661$ (w), 2958 (s), 2909 (m), 2863 (m), 1629 (w), 1490 (w), 1465 (m), 1390 (w), 1361 (m), 1238 (m), 831 (m), 793 (m), 676 (w), 503 (m) cm^{-1} .

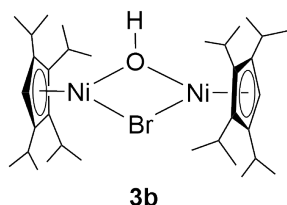
Schmelzpunkt: 164-165 °C

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{61}\text{Ni}_2\text{OBr}$ (681.12 g/mol)

Theoriewert: C: 59.95 % H: 8.73 %

Messwert: C: 60.51 % H: 8.36 %

8.3.4. [(Bis(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)nickel(II))(μ -bromido)-(μ -hydroxido)] (**3b**)



Zu einer Lösung von $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1b**) (200 mg, 0.27 mmol) in THF (10 mL) wurde Kaliumhydroxid (15 mg, 0.27 mmol) dazugegeben. Das Reaktionsgemisch färbte sich dabei von dunkelrot nach hellrot. Nach einer Reaktionszeit von drei Tagen wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert, wobei unlösliche Rückstände abzentrifugiert wurden. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde konnte das Produkt nach Umkristallisation aus Pentan bei -30 °C als orangefarbener Feststoff gewonnen werden.

Ausbeute: 73 mg (0.11 mmol, 40 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 34.13$ (br, $^4\text{Cp-C}(\text{CH}_3)_2$, $\Delta v_{1/2} = 123$ Hz), 29.28 (br, $^4\text{Cp-C}(\text{CH}_3)_2$, $\Delta v_{1/2} = 128$ Hz), 23.36 (br, $^4\text{Cp-C}(\text{CH}_3)_2$, $\Delta v_{1/2} = 482$ Hz), 19.38 (br, $^4\text{Cp-C}(\text{CH}_3)_2$, $\Delta v_{1/2} = 593$ Hz), 14.53 (br, $^4\text{Cp-C}(\text{CH}_3)_2$, $\Delta v_{1/2} = 394$ Hz), -33.59 (br, OH, $\Delta v_{1/2} = 177$ Hz), -261.43 (br, $^4\text{Cp-Ring-H}$, $\Delta v_{1/2} = 287$ Hz) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3667$ (w), 2962 (s), 2925 (s), 2867 (s), 1623 (w), 1462 (m), 1380 (m), 1364 (m), 1180 (w), 1102 (w), 823 (m), 812 (m), 522 (w), 480 (w) cm^{-1} .

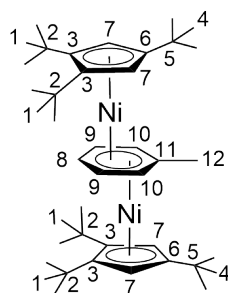
Schmelzpunkt: 112 $^\circ\text{C}$

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{61}\text{Ni}_2\text{OBr}$ (681.12 g/mol)

Theoriewert: C: 59.95 % H: 8.73 %

Messwert: C: 59.81 % H: 8.51 %

8.3.5. [Bis{(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)}- ($\mu,\eta^3:\eta^3$ -Toluol)] (7a)



7a

$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})_2]$ (**1a**) (500 mg, 0.67 mmol) und Na_3Sb_7 (1.24 g, 1.34 mmol) wurden in Toluol (20 mL) suspendiert. Die anfangs dunkelrote Lösung färbte sich nach zwei Tagen violett. Nach fünf Tagen rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan extrahiert und unlösliche Bestandteile durch Zentrifugation abgetrennt. Aus dem eingengten Pentanextrakt

schieden sich bei -30 °C violette Einkristalle ab, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 265 mg (0.38 mmol, 58 %).

¹H-NMR (400 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 6.19 (t, $^3J_{HH}$ = 5.66 Hz, 1H, H-8), 5.02 (s, 4H, H-7), 4.52 (t, $^3J_{HH}$ = 5.63 Hz, 2H, H-10), 4.34 (d, $^3J_{HH}$ = 5.23 Hz, 2H, H-9), 2.17 (s, 3H, H-12), 1.37 (s, 36H, H-1), 1.25 (s, 18H, H-4) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 113.66 (C-3), 113.61 (C-6), 95.44 (C-11), 87.73 (C-7), 81.58 (C-8), 70.84 (C-9), 67.93 (C-10), 34.25 (C-1), 32.41 (C-2), 31.81 (C-4), 30.73 (C-5), 24.81 (C-12) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2963 (s), 2909 (s), 2861 (s), 1579 (m), 1484 (s), 1450 (s), 1384 (s), 1352 (s), 1258 (s), 1238 (s), 1163 (s), 1006 (s), 995 (s), 942 (s), 811 (s), 669 (m) cm⁻¹.

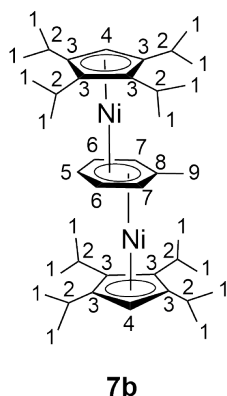
Schmelzpunkt: 130-131 °C

Elementaranalyse: C₄₁H₆₆Ni₂ (676.35 g/mol)

Theoriewert: C: 72.81 % H: 9.84 %

Messwert: C: 72.47 % H: 9.76 %

8.3.6. [Bis{(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)nickel(II)}-($\mu,\eta^3:\eta^3$ -Toluol)] (7b)



[⁴CpNi(μ -Br)]₂ (**1b**) (500 mg, 0.67 mmol) und Na₃Sb₇ (1.24 g, 1.34 mmol) wurden in Toluol (20 mL) suspendiert. Die anfangs dunkelrote Lösung färbt sich nach einem Tag violett. Nach fünf Tagen rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan extrahiert und unlösliche Bestandteile durch Zentrifugation abgetrennt. Die Lösung wurde eingengt und auf -30 °C gekühlt. Das Produkt wurde als violetter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 193 mg (0.29 mmol, 43 %).

¹H-NMR (400 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 6.06 (t, 1H, ³*J*_{HH} = 5.12 Hz, H-5), 5.13 (s, 2H, H-4), 4.32 (t, 2H, ³*J*_{HH} = 4.95 Hz, H-6), 4.16 (d, 2H, ³*J*_{HH} = 4.79 Hz, H-7), 2.67 (sept, 8H, H-2), 2.08 (s, 3H, H-9), 1.29 (d, 12H, ³*J*_{HH} = 6.01 Hz, H-1), 1.27 (d, 12H, ³*J*_{HH} = 5.65 Hz, H-1), 1.26 (d, 12H, ³*J*_{HH} = 6.72 Hz, H-1), 1.23 (d, 12H, ³*J*_{HH} = 6.60 Hz, H-1) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 110.45 (C-3), 108.59 (C-3), 94.23 (C-8), 81.53 (C-4), 81.21 (C-5), 70.14 (C-6), 67.86 (C-7), 26.29 (C-2), 26.15 (C-1), 25.74 (C-2), 24.77 (C-1), 24.55 (C-1), 24.50 (C-1), 23.90 (C-9) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2955 (s), 2926 (s), 2866 (s), 1592 (w), 1457 (m), 1375 (m), 1359 (m), 1253 (m), 1182 (w), 1141 (w), 1098 (w), 1086 (w), 975 (m), 856 (w) cm⁻¹.

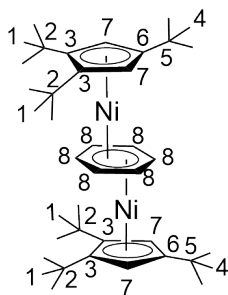
Schmelzpunkt: 124 °C

Elementaranalyse: C₄₁H₆₆Ni₂ (676.35 g/mol)

Theoriewert: C: 72.81 % H: 9.84 %

Messwert: C: 72.31 % H: 9.96 %

8.3.7. [Bis{(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)}($\mu,\eta^3:\eta^3$ -Benzol)] (8)



8

[Cp^{'''}Ni(μ -Br)]₂ (**1a**) (200 mg, 0.27 mmol) und Na₃Sb₇ (495 mg, 0.54 mmol) wurden in Benzol (15 mL) suspendiert. Die anfangs dunkelrote Lösung färbte sich nach zwei Tagen violett. Nach vier Tagen rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan extrahiert und unlösliche Bestandteile durch Zentrifugation abgetrennt. Die Lösung wurde eingengt und bei -30 °C stehen gelassen, wobei violette Einkristalle erhalten wurden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 50 mg (0.09 mmol, 33 %).

¹H-NMR (400 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 5.05 (s, 4H, H-7), 5.02 (s, 6H, H-8), 1.35 (s, 18H, H-4), 1.26 (s, 36H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 114.23 (C-6), 113.42 (C-3), 86.92 (C-7), 72.67 (C-8), 34.07 (C-1), 32.53 (C-4), 31.75 (C-2), 30.91 (C-5) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2959 (m), 2913 (m), 2864 (w), 1618 (w), 1582 (w), 1483 (w), 1455 (w), 1384 (w), 1361 (m), 1255 (m), 1238 (w), 1164 (w), 1097 (w), 1021 (w), 992 (w), 941 (w), 812 (m), 673 (w) cm^{-1} .

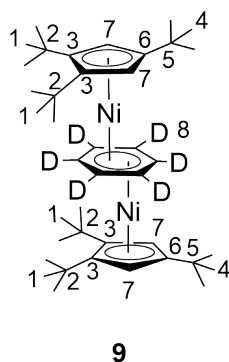
Schmelzpunkt: 138-140 °C

Elementaranalyse: $\text{C}_{40}\text{H}_{63}\text{Ni}_2$ (662.32 g/mol)

Theoriewert: C: 72.54 % H: 9.74 %

Messwert: C: 71.81 % H: 9.71 %

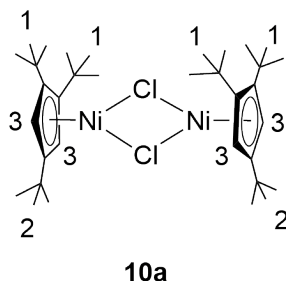
8.3.8. [Bis{(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)}($\mu,\eta^3:\eta^3$ -d₆-Benzol)] (9)



Zu $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) (30 mg, 0.04 mmol) wurde C_6D_6 (0.5 mL) gegeben und bei Raumtemperatur sieben Tage stehen gelassen. Dabei zeigte sich keine Farbänderung und die Lösung blieb violett. Anschließend wurden ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen.

^1H -NMR (400 MHz, 298 K, C_6D_6): δ = 5.04 (s, 4H, H-7), 1.35 (s, 36H, H-4), 1.26 (s, 18H, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, 298 K, C_6D_6): δ = 114.20 (C-6), 113.41 (C-3), 72.25 (t, C-8), 86.90 (C-7), 34.09 (C-1), 32.52 (C-4), 31.76 (C-2), 30.90 (C-5) ppm.

8.3.9. Bis[(μ -chlorido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (10a)

Zu $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) (100 mg, 0.15 mmol), gelöst in THF (10 mL), wurde Kupferchlorid (30 mg, 0.3 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich nach ca. 10 Minuten von violett nach rot und wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde der Rückstand mit Pentan extrahiert und unlösliche Bestandteile durch Zentrifugation abgetrennt. Aus der eingedampften Lösung konnte das Produkt bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ als orangeroter Feststoff erhalten werden. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentanlösung wurden rote Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 65 mg (0.10 mmol, 66 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 28.08$ (br, 18H, H-2, $\Delta v_{1/2} = 34\text{ Hz}$), 20.91 (br, 36H, H-1, $\Delta v_{1/2} = 37\text{ Hz}$), -309.07 (br, 4H, H-3, $\Delta v_{1/2} = 405\text{ Hz}$) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2960$ (s), 2913 (w), 2866 (w), 1651 (w), 1485 (w), 1457 (w), 1390 (w), 1362 (w), 1243 (w), 999 (w), 838 (w), 673 (w) cm^{-1} .

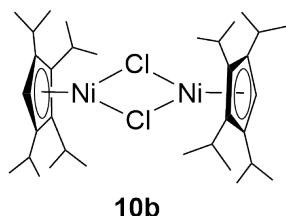
Schmelzpunkt: $178\text{ }^\circ\text{C}$

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{Ni}_2$ (655.12 g/mol)

Theoriewert: C: 62.33 % H: 8.92 %

Messwert: C: 61.94 % H: 8.68 %

8.3.10. Bis[(μ -chlorido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)-nickel(II)] (**10b**)



Zu [$^4\text{CpNi}$] $[(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Toluol})]$ (**7b**) (67 mg, 0.1 mmol), gelöst in THF (5 mL), wurde Kupferchlorid (21 mg, 0.2 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich nach ca. 15 Minuten von violett nach rotbraun und wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan extrahiert und unlösliche Bestandteile durch Zentrifugation abgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde das Produkt als dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 25 mg (0.04 mmol, 20 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 298 K, C_6D_6): δ = 33.83 (br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$, $\Delta v_{1/2}$ = 160 Hz), 26.24 (br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$, $\Delta v_{1/2}$ = 361 Hz), 20.13 (br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$, $\Delta v_{1/2}$ = 662 Hz), 16.12 (br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$, $\Delta v_{1/2}$ = 250 Hz), -303.19 (br, $^4\text{Cp-Ring-H}$, $\Delta v_{1/2}$ = 557 Hz) ppm.

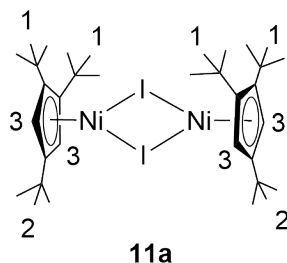
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2963 (s), 2930 (s), 2868 (s), 1620 (w), 1462 (s), 1377 (s), 1365 (s), 1184 (m), 1102 (m), 811 (m), 524 (m) cm^{-1} .

Schmelzpunkt: 135-137 °C

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{Ni}_2$ (655.12 g/mol)

Theoriewert: C: 62.33 % H: 8.92 %

Messwert: C: 62.54 % H: 8.96 %

8.3.11. Bis[(μ -iodido)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (11a)

Zu $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) (65 mg, 0.1 mmol), gelöst in THF (5 mL), wurde Kupferiodid (38 mg, 0.2 mmol) dazugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich nach ca. 15 Minuten von violett nach rot und wurde bei Raumtemperatur drei Tage gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan extrahiert und unlösliche Bestandteile durch Zentrifugation abgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde das Produkt als dunkelroter Feststoff erhalten. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentanlösung wurden dunkelrote Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 54 mg (0.07 mmol, 72 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 298 K, C_6D_6): δ = 22.05 (br, 18H, H-2, $\Delta v_{1/2}$ = 81 Hz), 17.03 (br, 36H, H-1, $\Delta v_{1/2}$ = 66 Hz), -271.82 (br, 4H, H-3, $\Delta v_{1/2}$ = 1200 Hz) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960 (s), 2916 (m), 2865 (m), 1650 (w), 1634 (w), 1485 (w), 1458 (w), 1398 (w), 1365 (m), 1238 (m), 842 (w) cm^{-1} .

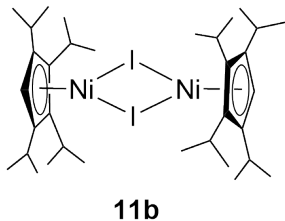
Schmelzpunkt: 175 °C

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{I}_2\text{Ni}_2$ (838.02 g/mol)

Theoriewert: C: 48.73 % H: 6.98 %

Messwert: C: 49.11 % H: 6.93 %

8.3.12. Bis[(μ -iodido)(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)nickel(II)] (11b)



Zu [($^4\text{CpNi}$)₂($\mu,\eta^3:\eta^3$ -Toluol)] (**7b**) (100 mg, 0.13 mmol), gelöst in THF (10 mL), wurde Kupferiodid (54 mg, 0.28 mmol) dazugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich nach kurzer Zeit von violett nach rot und wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan extrahiert und unlösliche Bestandteile durch Zentrifugation abgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum und Umkristallisation bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aus Pentan konnte ein dunkelbrauner, kristalliner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 63 mg (0.08 mmol, 58 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 31.32$ (br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$, $\Delta v_{1/2} = 140$ Hz), 22.43 (br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$, $\Delta v_{1/2} = 279$ Hz), 19.76 (br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$, $\Delta v_{1/2} = 201$ Hz), 16.07 (br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$, $\Delta v_{1/2} = 238$ Hz), 11.06 (br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$, $\Delta v_{1/2} = 345$ Hz), 8.77 (br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$, $\Delta v_{1/2} = 316$ Hz), -158.13 (br, $^4\text{Cp-Ring-H}$, $\Delta v_{1/2} = 4547$ Hz) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2951$ (s), 2927 (s), 2869 (s), 1618 (w), 1457 (s), 1382 (m), 1359 (s), 1244 (m), 1187 (m), 1105 (m), 1051 (m), 971 (m), 784 (m) cm^{-1} .

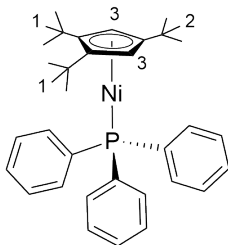
Schmelzpunkt: 150-152 $^\circ\text{C}$

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{I}_2\text{Ni}_2$ (838.02 g/mol)

Theoriewert: C: 48.73 % H: 6.98 %

Messwert: C: 48.92 % H: 6.92 %

8.3.13. [(1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)-nickel(I)] (12)



12

Zu $[(Cp''Ni)_2(\mu,\eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) (100 mg, 0.15 mmol), gelöst in THF (10 mL), wurde Triphenylphosphan (78 mg, 0.30 mmol) dazugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich sofort von violett nach rot. Die Reaktion wurde drei Tage bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan extrahiert, wobei eine rote Pentanlösung erhalten wurde. Die Lösung wurde eingengt. Durch Kristallisation bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus Pentan wurden orangefarbene Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 100 mg (0.18 mmol, 61 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 298 K, C_6D_6): δ = 9.84 (br, 18H, H-1, $\Delta v_{1/2}$ = 35 Hz), 9.25 (br, 6H, PPh_3 , $\Delta v_{1/2}$ = 25 Hz), 6.61 (br, 9H, H-2, $\Delta v_{1/2}$ = 27 Hz), 5.46 (br, 5H, PPh_3 , $\Delta v_{1/2}$ = 85 Hz), 5.08 (br, 4H, PPh_3 , $\Delta v_{1/2}$ = 30 Hz), -51.93 (br, 2H, H-3, $\Delta v_{1/2}$ = 209 Hz) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3072 (m), 3055 (m), 2947 (s), 2900 (s), 2863 (s), 1583 (w), 1476 (s), 1456 (m), 1436 (s), 1390 (m), 1355 (s), 1238 (m), 1197 (m), 1093 (s), 815 (m), 753 (m), 743 (s), 693 (s), 528 (s), 505 (s), 492 (s) cm^{-1} .

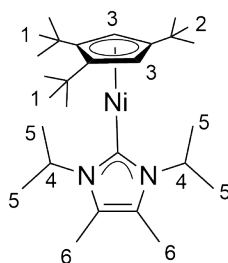
Schmelzpunkt: 122-124 $^{\circ}\text{C}$.

Elementaranalyse: $C_{35}H_{44}NiP$ (554.39 g/mol)

Theoriewert: C: 75.83 % H: 8.00 %

Messwert: C: 75.89 % H: 7.90 %

8.3.14. [(1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)nickel(I)] (13)

**13**

Zu $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) (208 mg, 0.31 mmol), gelöst in THF (15 mL), wurde 1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (110 mg, 0.61 mmol) dazugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich sofort von violett nach rot weiter zu gelb-braun. Das Reaktionsgemisch wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan extrahiert, wobei eine gelb-braune Pentanlösung erhalten wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde das Produkt als gelb-brauner Feststoff erhalten, welcher bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus Pentan umkristallisiert wurde. Dabei konnten gelbe Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 220 mg (0.47 mmol, 76 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 7.51$ (br, 6H, H-6, $\Delta v_{1/2} = 23$ Hz), 4.47 (br, 12H, H-5, $\Delta v_{1/2} = 77$ Hz), 4.17 (br, 18H, H-1, $\Delta v_{1/2} = 30$ Hz), 2.31 (br, 9H, H-2, $\Delta v_{1/2} = 23$ Hz), -35.63 (br, 2H, H-4, $\Delta v_{1/2} = 1317$ Hz), -72.81 (br, 2H, H-3, $\Delta v_{1/2} = 1035$ Hz) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2690$ (s), 2903 (s), 2866 (s), 1683 (s), 1648 (m), 1459 (s), 1414 (s), 1382 (s), 1367 (s), 1354 (s), 1326 (m), 1299 (s), 1282 (s), 1260 (m), 1238 (s), 1222 (m), 1200 (m), 1165 (m), 1133 (m), 1102 (m), 1079 (s), 1069 (m), 1023 (m), 910 (w), 801 (m), 754 (w), 673 (w), 543 (w) cm^{-1} .

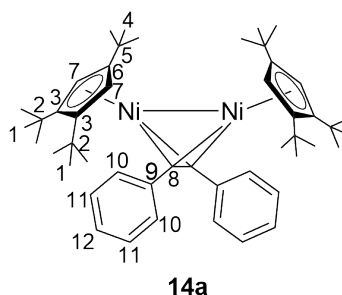
Schmelzpunkt: 172 $^{\circ}\text{C}$

Elementaranalyse: C₂₈H₄₉N₂Ni (M= 472.40 g/mol)

Theoriewert: C: 71.19 % H: 10.46 % N: 5.93 %

Messwert: C: 71.06 % H: 10.18 % N: 5.99 %

8.3.15. [Bis{(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)}(μ -diphenylacetylen)] (14a)



Zu [(Cp^{'''}Ni)₂(μ , η^3 : η^3 -Toluol)] (**7a**) (155 mg, 0.23 mmol), gelöst in THF (10 mL), wurde Diphenylacetylen (46 mg, 0.26 mmol) dazugegeben. Die violette Farbe der Reaktionslösung blieb innerhalb von 24 Stunden unverändert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan extrahiert, wobei eine violette Pentanlösung erhalten wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde das Rohprodukt als kristalliner, violett-schwarzer Feststoff erhalten, welcher bei -30 °C aus Pentan umkristallisiert wurde. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentanlösung konnte ein violett-schwarzer Zwillingskristall erhalten werden, der sich als diffraktometertauglich erwies.

Ausbeute: 65 mg (0.09 mmol, 35 %).

¹H-NMR (400 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 8.21 (d, 4H, ³*J*_{HH} = 7.11 Hz, H-10), 7.20 (t, 4H, ³*J*_{HH} = 7.30 Hz, H-11), 7.13 (t, 2H, ³*J*_{HH} = 7.29 Hz, H-12), 5.37 (s, 4H, H-7), 1.57 (s, 18H, H-4), 1.18 (s, 36H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 140.10 (C-9), 132.07 (C-10), 127.42 (C-12), 116.45 (C-6), 114.34 (C-3), 96.31 (C-8), 88.43 (C-7), 33.75 (C-1), 33.15 (C-4), 33.10 (C-2), 30.91 (C-5) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2950$ (m), 2916 (w), 2863 (w), 1600 (w), 1490 (w), 1456 (w), 1440 (w), 1399 (w), 1386 (w), 1359 (w), 1261 (w), 1246 (w), 1166 (w), 1154 (w), 996 (w), 843 (w), 756 (w), 693 (w), 573 (w), 557 (w) cm^{-1} .

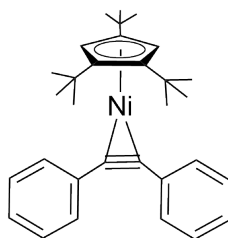
Schmelzpunkt: > 180 °C

Elementaranalyse: $\text{C}_{48}\text{H}_{68}\text{Ni}_2$ (762.44 g/mol)

Theoriewert: C: 75.61 % H: 8.99 %

Messwert: C: 75.22 % H: 8.95 %

8.3.16. [(1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)(η^2 -diphenylacetylen)-nickel(I)] (14b)



14b

Zu $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) (100 mg, 0.15 mmol), gelöst in THF (10 mL), wurde Diphenylacetylen (53 mg, 0.30 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich nach einer Stunde von violett nach kirschrot und wurde einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan extrahiert, wobei eine kirschrote Pentanlösung erhalten wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde das Rohprodukt als kristalliner, violett-schwarzer Feststoff erhalten, welcher bei -30 °C aus Pentan umkristallisiert wurde. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentanlösung konnten violett-schwarze Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 107 mg (0.23 mmol, 76 %).

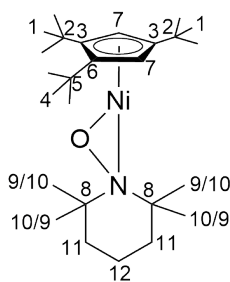
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2957 (s), 2916 (m), 2863 (m), 1811 (w), 1598 (w), 1484 (m), 1439 (m), 1359 (m), 1259 (m), 1241 (m), 1166 (w), 1100 (w), 1069 (m), 1025 (m), 806 (w), 755 (s), 688 (s), 510 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{Ni}$ (470.33 g/mol)

Theoriewert: C: 79.16 % H: 8.36 %

Messwert: C: 79.30 % H: 8.03 %

8.3.17. [(1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy)nickel(II)] (15)



15

Zu $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) (100 mg, 0.13 mmol), gelöst in THF (10 mL), wurde 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy (46 mg, 0.29 mmol) dazugegeben. Über eine Reaktionszeit von drei Tagen bei Raumtemperatur konnte eine geringe Farbänderung von violett nach rot-violett festgestellt werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde der Rückstand mit Pentan extrahiert, wobei eine rot-violette Pentanlösung erhalten wurde. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde das Rohprodukt als kristalliner, rot-violetter Feststoff erhalten, welcher bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus Pentan umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 65 mg (0.15 mmol, 50 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 298 K, C_6D_6): δ = 2.61 (s, 6H, H-9), 2.23 (s, 2H, H-3), 1.66 (s, 18H, H-1), 1.37 (s, 3H, H-12), 1.33 (s, 9H, H-4), 1.16 (s, 6H, H-10), 1.07 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.65 Hz, H-11) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 130.39$ (C-6), 115.34 (C-7), 111.67 (C-3), 66.50 (C-8), 40.70 (C-1), 37.62 (C-11), 37.25 (C-4), 35.12 (C-9), 32.01 (C-10), 24.74 (C-2), 24.61 (C-5), 16.98 (C-12) ppm.

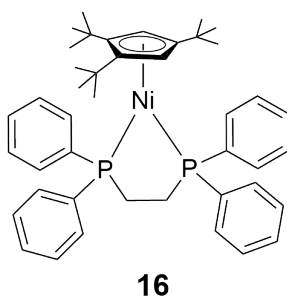
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2963$ (s), 2939 (s), 2925 (s), 2863 (s), 1581 (w), 1462 (m), 1374 (m), 1358 (s), 1262 (m), 1241 (s), 1199 (m), 1161 (s), 1127 (m), 1051 (m), 1003 (s), 978 (m), 937 (m), 812 (s), 731 (m), 670 (w), 573 (m), 553 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{47}\text{NNiO}$ (448.35 g/mol)

Theoriewert: C: 69.65 % H: 10.57 % N: 3.12 %

Messwert: C: 68.84 % H: 9.70 % N: 2.89 %

8.3.18. [(1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)nickel(I)] (**16**)



Zu $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) (195 mg, 0.3 mmol), gelöst in THF (15 mL), wurde 2,2'-Bipyridin (236 mg, 0.6 mmol) dazugegeben. Die violette Reaktionslösung färbte sich sofort dunkelgrün-schwarz und wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan extrahiert, wobei eine dunkelgrün-schwarze Pentanlösung erhalten wurde. Durch erneutes Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde das Produkt als dunkelgrüner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 292 mg (0.42 mmol, 71 %).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3101 (w), 3101 (w), 3054 (w), 2953 (w), 2905 (w), 2864 (w), 1632 (w), 1580 (w), 1485 (w), 1457 (w), 1435 (w), 1383 (w), 1365 (w), 1260 (w), 1239 (w), 1095 (w), 1024 (w), 816 (w), 741 (w), 695 (w) cm^{-1} .

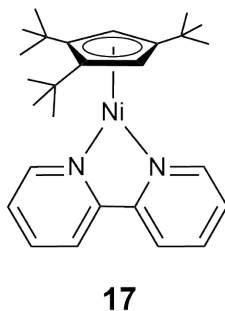
Schmelzpunkt: $>180\text{ }^{\circ}\text{C}$

Elementaranalyse: $\text{C}_{43}\text{H}_{53}\text{NiP}_2$ (690.52 g/mol)

Theoriewert: C: 74.79 % H: 7.74 %

Messwert: C: 74.05 % H: 7.73 %

8.3.19. [(1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)(2,2'-bipyridin)nickel(I)] (17)



Zu $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-Toluol})]$ (**7a**) (135 mg, 0.2 mmol), gelöst in THF (15 mL), wurde 2,2'-Bipyridin (63 mg, 0.4 mmol) dazugegeben. Die violette Reaktionslösung färbte sich sofort blau und wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan extrahiert, wobei eine blaue Pentanlösung erhalten wurde. Durch erneutes Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde das Produkt als blauer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 83 mg (0.19 mmol, 46 %).

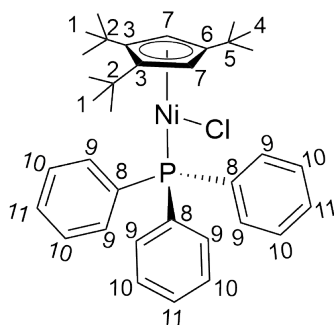
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960 (w), 2911 (w), 2862 (w), 1601 (w), 1579 (w), 1442 (w), 1357 (w), 1309 (w), 1262 (w), 1243 (w), 1147 (w), 1096 (w), 1000 (w), 806 (w), 746 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse: C₂₇H₃₇N₂Ni (M= 448.29 g/mol)

Theoriewert: C: 72.34 % H: 8.32 % N: 6.25 %

Messwert: C: 71.74 % H: 8.67 % N: 5.48 %

8.3.20. [Chlorido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)triphenylphosphan-nickel(II)] (18)



18

Zu [Cp^{'''}Ni(μ-Cl)]₂ (**10a**) (125 mg, 0.19 mmol), gelöst in THF (5 mL), wurde Triphenylphosphan (100 mg, 0.38 mmol) dazugegeben und für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung färbte sich sofort von orange-braun nach rot. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde der Rückstand mit Pentan extrahiert, wobei eine rote Pentanlösung erhalten wurde. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde das Produkt als rosafarbener Feststoff erhalten. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentanlösung wurden rosafarbene Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 56 mg (0.1 mmol, 25 %).

¹H-NMR (400 MHz, 289 K, C₆D₆): δ = 8.15–7.95 (m, 6H, H-9), 7.11–6.95 (m, 9H, H-9 und H-10), 4.55 (s, 2H, H-7), 1.39 (s, 18H, H-1), 1.34 (s, 9H, H-4) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 135.20 (d, ¹J(C,P) = 9 Hz, C-8), 134.19 (d, ²J(C,P) = 44 Hz, C-9), 130.26 (C-10), 128.89 (C-6), 124.59 (C-3), 85.35 (C-7), 33.35 (C-1), 32.93 (C-2), 32.44 (C-2), 31.42 (C-5) ppm.

^{31}P -NMR (162 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 40.26$ (s) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3075$ (w), 3055 (w), 2956 (w), 2913 (w), 2870 (w), 1628 (w), 1482 (w), 1462 (w), 1432 (w), 1393 (w), 1358 (w), 1257 (w), 1233 (w), 1091 (w), 1025 (w), 800 (w), 738 (w), 699 (w), 528 (w), 506 (w) cm^{-1} .

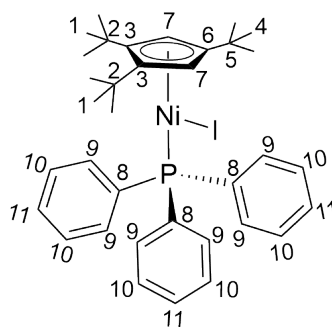
Schmelzpunkt: > 180 °C

Elementaranalyse: $\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{ClNiP}$ (589.84 g/mol)

Theoriewert: C: 71.27 % H: 7.52 %

Messwert: C: 71.05 % H: 7.57 %

8.3.21. [Iodido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)triphenylphosphan-nickel(II)] (19)



19

Zu $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-I})]_2$ (**11a**) (88 mg, 0.11 mmol), gelöst in THF (10 mL), wurde Triphenylphosphan (56 mg, 0.21 mmol) dazugegeben und für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung blieb dabei rot. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde der Rückstand mit Pentan extrahiert, wobei eine rote Pentanlösung erhalten wurde. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde das Produkt als dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 113 mg (0.08 mmol, 75 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 8.02\text{--}7.99$ (m, 6H, H-9), $7.03\text{--}6.91$ (m, 9H, H-10 und H-11), 4.84 (s, 4H, H-7), 1.43 (s, 18H, H-1), 1.35 (br, 9H, H-4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 135.76$ (C-8, d, $^1J(\text{C,P}) = 10$ Hz), 135.31 (C-9), 130.24 (C-10), 125.67 (C-6), 125.06 (C-3), 87.36 (C-7), 33.36 (C-1), 33.19 (C-2), 32.37 (C-4), 31.81 (C-5) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 50.52$ (s) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3072$ (w), 3055 (w), 2960 (m), 2903 (w), 2864 (w), 1625 (w), 1479 (w), 1456 (w), 1435 (m), 1389 (w), 1361 (w), 1260 (w), 1240 (w), 1089 (m), 1021 (w), 949 (w), 802 (w), 747 (w), 698 (m), 526 (m), 511 (m) cm^{-1} .

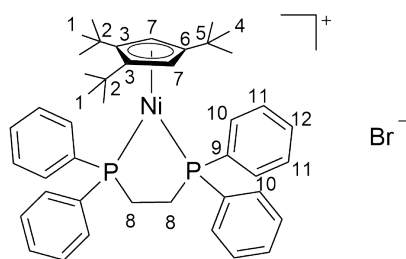
Schmelzpunkt: 168-170 °C

Elementaranalyse: $\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{INiP}$ (681.30 g/mol)

Theoriewert: C: 61.70 % H: 6.51 %

Messwert: C: 62.87 % H: 6.71 %

8.3.22. Bromido[(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)nickel(II)] (20)



20

Zu $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) (100 mg, 0.13 mmol), gelöst in Toluol (10 mL), wurde 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (105 mg, 0.26 mmol) dazugegeben und für fünf

Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch färbte sich sofort von rot nach grün und nach fünf Minuten fiel ein hellgrüner Feststoff aus. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde das Produkt zunächst mit Pentan und anschließend mit Toluol gewaschen. Bei dem hellgrünen Rückstand handelte es sich um das gewünschte Produkt **20**, welches im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 150 mg (0.17 mmol, 67 %), bezogen auf **20** mit einem Toluol-Molekül

¹H-NMR (600 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 7.88-7.92 (m, 8H, H-10), 7.64-7.67 (m, 4H, H-12), 7.57-7.60 (m, 8H, H-11), 5.51 (s, 2H, H-7), 2.76 (br, 4H, H-8), 1.14 (s, 9H, H-4), 0.94 (s, 18H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 134.44 (C-10), 132.96 (C-12), 130.22 (C-11), 127.37 (C-6), 123.71 (C-3), 92.57 (C-7), 33.47 (C-2), 33.11 (C-1), 32.73 (C-5), 31.39 (C-4) ppm.

³¹P-NMR (243 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 64.21 (s) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3071 (w), 3052 (w), 2953 (s), 2899 (m), 2868 (m), 1607 (w), 1483 (w), 1466 (w), 1431 (s), 1361 (w), 1331 (w), 1247 (w), 1094 (m), 819 (m), 744 (s), 699 (s), 678 (s), 522 (s) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: > 180 °C

Elementaranalyse: C₄₃H₅₃BrNiP₂ (M= 770.43 g/mol)

Theoriewert: C: 67.04 % H: 6.93 %

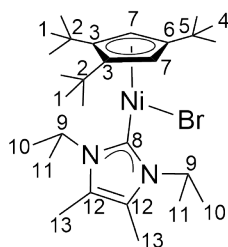
Messwert: C: 69.76 % H: 7.17 %

Elementaranalyse: C₄₃H₅₃BrNiP₂ · C₇H₈ (M= 862.57 g/mol)

Theoriewert: C: 69.92 % H: 7.13 %

Messwert: C: 69.76 % H: 7.17 %

8.3.23. [Bromido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)nickel(II)] (21)

**21**

Zu $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**1a**) (100 mg, 0.13 mmol), gelöst in Pentan (10 mL), wurde 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (49 mg, 0.26 mmol) dazugegeben und für fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden fand sofort eine Farbänderung von rot nach rosa statt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde das Produkt als rosafarbener Feststoff erhalten. Beim langsamen Eindunsten einer gesättigten Pentanlösung wurden rosarote Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 117 mg (0.21 mmol, 79 %).

^1H -NMR (400 MHz, 298 K, C_6D_6): δ = 7.20 (m, 2H, H-9), 5.25 (s, 2H, H-7), 1.66 (d, 6H, H-10 oder H-11, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.98 Hz), 1.63 (s, 6H, H-13), 1.54 (s, 18H, H-1), 1.33 (d, 6H, H-10 oder H-11, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.23 Hz), 1.23 (s, 9H, H-4) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, 298 K, C_6D_6): δ = 165.82 (C-8), 126.77 (C-12), 116.10 (C-3), (C-6), 92.49 (C-7), 54.91 (C-9), 33.42 (C-1), 33.16 (C-4), 31.25 (C-2), 30.96 (C-5), 22.13 (C-10 oder C-11), 22.06 (C-10 oder C-11), 10.26 (C-13) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2964 (m), 2930 (m), 2866 (m), 1641 (w), 1455 (w), 1385 (m), 1362 (m), 1302 (w), 1245 (w), 1217 (w), 1161 (w), 831 (w) cm^{-1} .

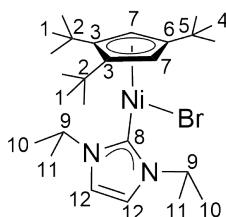
Schmelzpunkt: 147-150 °C

Elementaranalyse: C₂₈H₄₉BrN₂Ni (M= 552.30 g/mol)

Theoriewert: C: 60.89 % H: 8.94 % N: 5.07 %

Messwert: C: 60.40 % H: 8.91 % N: 5.12 %

8.3.24. [Bromido(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)(1,3-diisopropylimidazol-2-yliden)nickel(II)] (22)



22

Zu [Cp^{'''}NiN(SiMe₃)₂] (**23a**) (100 mg, 0.22 mmol), gelöst in THF (10 mL), wurde 1,3-Diisopropylimidazoliumbromid (52 mg, 0.22 mmol) dazugegeben und für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Innerhalb von drei Stunden färbte sich die Lösung von grün-gelb nach rot. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde das Produkt als hellroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 70 mg (0.13 mmol, 61 %).

¹H-NMR (400 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 6.50 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6.77, H-9), 6.35 (s, 2H, H-12), 5.24 (s, 2H, H-7), 1.53 (d, 3H, H-10 oder H-11), 1.51 (s, 18H, H-1), 1.18 (s, 9H, H-4), 1.15 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.89 Hz, H-10 oder H-11) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 166.38 (C-8), 117.93 (C-3), 116.35 (C-6), 92.11 (C-7), 53.22 (C-9), 33.39 (C-1), 33.12 (C-4), 31.18 (C-2), 30.83 (C-5), 24.29 (C-10 oder C-11), 22.36 (C-10 oder C-11) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2963 (s), 2902 (m), 2871 (m), 1632 (w), 1490 (w), 1467 (w), 1416 (m), 1392 (m), 1368 (m), 1357 (m), 1303 (w), 1245 (m), 1205 (m), 1162 (w), 1127 (w), 1031 (w), 989 (w), 829 (w), 806 (w), 685 (m) cm⁻¹.

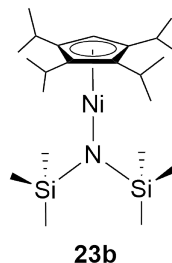
Schmelzpunkt: > 180 °C

Elementaranalyse: C₂₆H₄₅BrN₂Ni (M= 524.25 g/mol)

Theoriewert: C: 59.57 % H: 8.65 % N: 5.34 %

Messwert: C: 59.62 % H: 8.69 % N: 5.30 %

8.3.25. Bis(trimethylsilyl)amido(1,2,3,4-tetraisopropyl-cyclopentadienyl)-nickel(II) (23b)



Zu [4CpNi(μ-Br)]₂ (**1b**) (200 mg, 0.27 mmol), gelöst in Pentan (10 mL), wurde Kaliumbistrimethylsilylamid (108 mg, 0.54 mmol) dazugegeben und drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die rote Lösung färbte sich dabei langsam braun. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Die Lösung wurde eingeeengt und über Nacht bei -30 °C aus Pentan umkristallisiert. Dabei konnten dunkelbraune Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: 220 mg (0.49 mmol, 37 %).

¹H-NMR (400 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 47.26 (br, 2H, ⁴Cp-CH(CH₃)₂, Δ*v*_{1/2} = 330 Hz), 34.72 (br, 5H, ⁴Cp-Ring-H), Δ*v*_{1/2} = 160 Hz, 32.39 (br, 6H, ⁴Cp-CH(CH₃)₂, Δ*v*_{1/2} = 74 Hz), 23.77 (br, 6H, ⁴Cp-CH(CH₃)₂, Δ*v*_{1/2} = 86 Hz), 19.15 (br, 5H, ⁴Cp-CH(CH₃)₂, Δ*v*_{1/2} = 116 Hz), 5.87 (s, 18H, -Si(CH₃)₃, Δ*v*_{1/2} = 49 Hz), -306.59 (br, 1H, ⁴Cp-Ring-H, Δ*v*_{1/2} = 757 Hz) ppm.

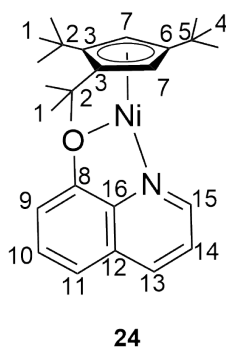
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960 (s), 2928 (s), 2870 (s), 1595 (w), 1457 (s), 1401 (m), 1376 (s), 1364 (s), 1247 (s), 1182 (s), 1105 (m), 1051 (m), 977 (s), 934 (s), 866 (s), 837 (s), 821 (s), 799 (s), 765 (s), 655 (m), 613 (w), 525 (w), 484 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₂₃H₄₇NNiSi₂ (452.49 g/mol)

Theoriewert: C: 61.05 % H: 10.47 % N: 3.10 %

Messwert: C: 61.13 % H: 10.21 % N: 3.00 %

8.3.26. [(1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)(8-hydroxychinolin)-nickel(II)] (24)



Zu [Cp^{'''}NiN(SiMe₃)₂] (**23a**) (200 mg, 0.44 mmol), gelöst in THF (10 mL), wurde 8-Hydroxychinolin (64 mg, 0.44 mmol) dazugegeben und bei Raumtemperatur fünf Tage gerührt. Die Lösung verfärbte sich sofort von grün-braun nach violett. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde der Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels konnte das Produkt als violetter Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 87 mg (0.2 mmol, 45 %).

¹H-NMR (400 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 15.43 (br, 1H, H-15), 12.83 (br, 1H, H-14), 9.83 (t, 1H, H-10, ³J_{HH} = 6.88 Hz), 3.91 (s, 9H, H-4), 3.51 (s, 18H, H-1), 3.49 (br, 1H, H-11), 2.62 (d, 1H, H-13, ³J_{HH} = 6.78 Hz), 1.54 (d, 1H, H-9, ³J_{HH} = 7.20 Hz), -23.01 (br, 2H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 199.71 (C-9), 166.92 (C-13), 166.92 (C-15), 142.13 (C-11), 140.76 (C-14), 115.34 (C-12), 112.30 (C-10), 102.84 (C-4), 96.00 (C-16), 93.28 (C-1), 73.58 (C-8) ppm.

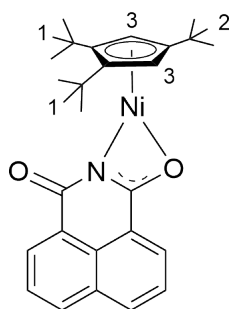
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960 (s), 2916 (m), 2866 (m), 1591 (m), 1582 (m), 1564 (s), 1494 (s), 1458 (s), 1377 (s), 1360 (s), 1322 (m), 1285 (m), 1237 (m), 1214 (w), 1106 (m), 1030 (w), 949 (w), 814 (m), 803 (m), 784 (m), 736 (s), 524 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{NNiO}$ (436.26 g/mol)

Theoriewert: C: 71.58 % H: 8.09 % N: 3.21 %

Messwert: C: 71.35 % H: 7.96 % N: 3.18 %

8.3.27. [(1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)(1,8-naphthalimid)-nickel(II)] (25)



25

Zu $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**23a**) (200 mg, 0.44 mmol), gelöst in Pentan (10 mL), wurde 1,8-Naphthalimid (89 mg, 0.45 mmol) hinzugegeben und bei Raumtemperatur fünf Tage gerührt. Nach kurzer Zeit färbte sich die Lösung von grün-braun nach orange-braun und ein orangefarbener Feststoff fiel aus. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde der Rückstand mit Pentan extrahiert. Dabei wurde eine hellorangefarbene Lösung und einen orangefarbener Rückstand erhalten, wobei es sich um den gewünschten Komplex **25** handelt. Der Rückstand wurde nochmal im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 170 mg (0.35 mmol, 77 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 298 K, C_6D_6): δ = 29.75 (br, 9H, H-2, $\Delta v_{1/2}$ = 49 Hz), 23.59 (br, 18H, H-1, $\Delta v_{1/2}$ = 51 Hz), 20.81 (br, 1H, H-Aromat, $\Delta v_{1/2}$ = 151 Hz), 16.56 (br, 2H, H-Aromat, $\Delta v_{1/2}$ = 163 Hz), 14.65 (br, 1H, H-Aromat, $\Delta v_{1/2}$ = 136 Hz), 11.15 (br, 2H, H-Aromat, $\Delta v_{1/2}$ = 149 Hz), -240.97 (br, 2H, H-3, $\Delta v_{1/2}$ = 469 Hz) ppm.

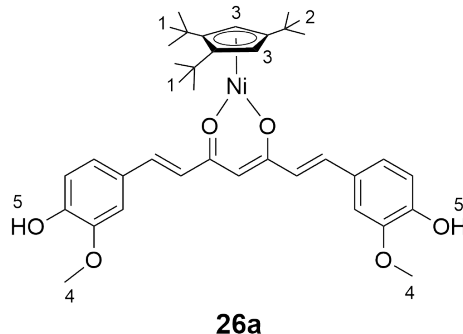
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2963 (s), 2925 (s), 2870 (s), 1659 (s), 1630 (m), 1586 (s), 1533 (s), 1496 (s), 1484 (s), 1453 (s), 1436 (s), 1401 (s), 1389 (s), 1347 (s), 1316 (s), 1240 (s), 1226 (s), 1207 (s), 1160 (s), 1019 (m), 870 (s), 836 (s), 782 (s), 681 (m), 534 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{NNiO}_2$ (488.29 g/mol)

Theoriewert: C: 71.33 % H: 7.22 % N: 2.87 %

Messwert: C: 70.49 % H: 7.18 % N: 2.76 %

8.3.28. [(1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)(curcumin)nickel(II)] (26a)



Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Bachelorarbeit von *Marcel Keller*.^[138]

Zu $[\text{Cp}'''\text{NiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**23a**) (200 mg, 0.44 mmol), gelöst in Pentan (20 mL), wurde Curcumin (160 mg, 0.44 mmol) hinzugegeben. Es bildete sich eine hellbraune Lösung, die fünf Tage gerührt wurde. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Der Pentanextrakt wurde verworfen und der in Pentan weitgehend unlösliche Rückstand mit Toluol extrahiert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum konnte ein brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 130 mg (0.20 mmol, 45 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 298 K, C_6D_6): δ = 25.16 (br, 1H, $\Delta v_{1/2}$ = 116 Hz), 23.60 (br, 9H, H-1, $\Delta v_{1/2}$ = 88 Hz), 19.40 (br, 2H, $\Delta v_{1/2}$ = 98 Hz), 18.59 (br, 18H, H-2, $\Delta v_{1/2}$ = 120 Hz), 9.26 (br, 2H, $\Delta v_{1/2}$ = 50 Hz), 8.28 (br, 2H, $\Delta v_{1/2}$ = 40 Hz), 6.59 (br, 2H, $\Delta v_{1/2}$ = 43 Hz), 5.83 (br, 2H, $\Delta v_{1/2}$ = 43 Hz), 3.12 (s, 6H, H-4, $\Delta v_{1/2}$ = 45 Hz), -64.54 (br, 2H, H-5, $\Delta v_{1/2}$ = 105 Hz), -221.72 (br, 2H, H-3, $\Delta v_{1/2}$ = 984 Hz) ppm.

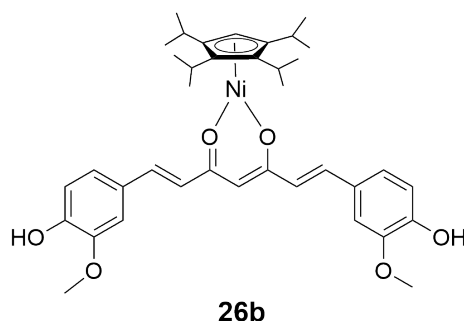
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3437 (s), 2956 (s), 2892 (m), 2867 (m), 1625 (s), 1603 (s), 1509 (s), 1461 (s), 1428 (s), 1398 (s), 1280 (s), 1261 (s), 1156 (s), 1120 (s), 1032 (s), 970 (s), 844 (s), 817 (s) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{NiO}_6$ (659.48 g/mol)

Theoriewert: C: 69.21 % H: 7.34 %

Messwert: C: 69.21 % H: 7.34 %

8.3.29. [(1,2,3,4-Tetraisopropyl-cyclopentadienyl)(curcumin)nickel(II)] (**26b**)



Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Bachelorarbeit von *Marcel Keller*.^[138]

Zu $[\text{}^4\text{CpNiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**23b**) (200 mg, 0.44 mmol), gelöst in Pentan (20 mL), wurde Curcumin (160 mg, 0.44 mmol) hinzugegeben. Es bildete sich eine hellbraune Lösung, die fünf Tage gerührt wurde. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Der Pentanextrakt wurde verworfen und der in Pentan weitgehend unlösliche Rückstand mit Toluol extrahiert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum konnte ein rotbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 100 mg (0.15 mmol, 33 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 298 K, C_6D_6): δ = 31.74 (br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$, $\Delta v_{1/2}$ = 291 Hz), 19.70 (br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$, $\Delta v_{1/2}$ = 107 Hz), 16.55 (br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$, $\Delta v_{1/2}$ = 243 Hz), 15.53 (br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$, $\Delta v_{1/2}$ = 52 Hz), 14.61 (br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$, $\Delta v_{1/2}$ = 263 Hz), 13.25 (br, $^4\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$, $\Delta v_{1/2}$ = 240 Hz), 8.48 (br, 2H, $\Delta v_{1/2}$ = 16 Hz), 7.76 (br, 2H, $\Delta v_{1/2}$ = 13 Hz), 6.70 (br, 2H, $\Delta v_{1/2}$ = 17 Hz), 5.72 (br, 2H, $\Delta v_{1/2}$ = 11 Hz), 3.07 (s, 6H, Ph-OCH₃, $\Delta v_{1/2}$ = 45 Hz), -41.83 (br, 2H, Ph-OH, $\Delta v_{1/2}$ = 163 Hz), -165.26 (br, 1H, $^4\text{Cp-Ring-H}$, $\Delta v_{1/2}$ = 1100 Hz) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3453 (s), 2962 (s), 2927(m), 2868 (m), 1626 (m), 1593 (m), 1508 (s), 1445 (m), 1406 (m), 1293 (m), 1259 (s), 1154 (m), 1027 (m), 969 (m), 842 (m), 812 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{NiO}_6$ (659.48 g/mol)

Theoriewert: C: 69.21 % H: 7.34 %

Messwert: C: 69.09 % H: 7.20 %

Literaturverzeichnis

- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, **1982**.
- [2] C.-Y. Lin, P. P. Power, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5347–5399.
- [3] I. Bellucci, R. Corelli, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1914**, *86*, 88–104.
- [4] O. Jarchow, H. Schulz, R. Nast, *Angew. Chem.; Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 71.
- [5] O. Jarchow, *Z. Kristallogr.* **1972**, *136*, 122–134.
- [6] E. O. Fischer, C. Palm, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1725–1731.
- [7] C. Evans, L. J. Farrugia, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2003**, *59*, m510–m511.
- [8] I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, A. N. Lukoyanov, N. M. Khvoinova, A. V. Piskunov, A. S. Nikipelov, G. K. Fukin, K. A. Lysenko, E. Irran, H. Schumann, *Dalton Trans.* **2009**, 4689–4694.
- [9] C. Dohmeier, H. Krautscheid, H. Schnöckel, *Angew. Chem.; Int. Ed. Engl.* **1995**, *33*, 2482–2483.
- [10] U. Denninger, J. J. Schneider, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *213*, 129–140.
- [11] E. K. Barefield, D. A. Krost, D. S. Edwards, D. G. van Derveer, R. L. Trytko, S. P. O'Rear, A. N. Williamson, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6219–6222.
- [12] J. Wu, A. Nova, D. Balcells, G. W. Brudvig, W. Dai, L. M. Guard, N. Hazari, P.-H. Lin, R. Pokhrel, M. K. Takase, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5327–5337.
- [13] S. Pelties, D. Herrmann, B. de Bruin, F. Hartl, R. Wolf, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7014–7016.
- [14] S. Pelties, E. Carter, A. Folli, M. F. Mahon, D. M. Murphy, M. K. Whittlesey, R. Wolf, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 11006–11017.
- [15] U. Chakraborty, F. Urban, B. Mühldorf, C. Rebreyend, B. de Bruin, N. van Velzen, S. Harder, R. Wolf, *Organometallics* **2016**, *35*, 1624–1631.

- [16] G. Bai, P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2005**, *24*, 5901–5908.
- [17] A. Salzer, H. Werner, *Angew. Chem.; Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 930.
- [18] A. W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H. J. Kraus, C. Kruger, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5479.
- [19] J. J. Schneider, U. Denninger, O. Heinemann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 631–634.
- [20] J. J. Schneider, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50b*, 1055–1060.
- [21] V. Beck, D. O'Hare, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3920–3938.
- [22] J. W. Lauther, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3219.
- [23] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, **2013**.
- [24] W. M. Lamanna, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2096.
- [25] W. M. Lamanna, W. B. Gleason, *Organometallics* **1987**, *6*, 1583.
- [26] F. G. N. Cloke, K. A. E. Courtney, A. A. Sameh, A. C. Swain, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1641.
- [27] H. Wadepohl, *Angew. Chem.; Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 247.
- [28] J. L. Priego, L. H. Doerrer, L. H. Rees, M. L. H. Green, *Chem. Commun.* **2000**, 779–780.
- [29] H. van der Heijden, A. G. Orpen, P. Pasman, *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.* **1985**, 1576.
- [30] D. R. Neithamer, L. Parkanyi, J. F. Mitchell, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4421.
- [31] W. D. Harman, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1883.
- [32] W. D. Harman, M. Gebhard, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 567.
- [33] W. D. Harman, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7555.

- [34] F. G. A. Stone, J. Browning, C. S. Cundy, M. Green, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 448.
- [35] J. Browning, M. Green, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.* **1974**, 97.
- [36] K. Jonas, G. Koepe, L. Schieferstein, R. Mynott, C. Kruger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.; Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 620.
- [37] K. Jonas, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 165.
- [38] F. Zimmer, *Dissertation*, TU Kaiserslautern, **2003**.
- [39] I. Schädlich, *Dissertation*, TU Kaiserslautern, **2015**.
- [40] J. Hirsch, *Diplomarbeit*, TU Kaiserslautern, **2016**.
- [41] U. Kölle, B. Fuss, F. Khouzami, J. Gersdorf, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, 77–83.
- [42] D. Saurenz, *Dissertation*, TU Kaiserslautern, **2000**.
- [43] H. Bauer, J. Weismann, D. Saurenz, C. Färber, M. Schär, W. Gidt, I. Schädlich, G. Wolmershäuser, Y. Sun, S. Harder, H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *809*, 63–73.
- [44] W. Kläui, L. Ramacher, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 107–108.
- [45] P. Jutzi, A. Mix, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1043–1045.
- [46] D. Weismann, *Dissertation*, TU Kaiserslautern, **2011**.
- [47] U. Chakraborty, M. Modl, B. Mühlendorf, M. Bodensteiner, S. Demeshko, N. J. C. van Velzen, M. Scheer, S. Harder, R. Wolf, *Inorg. Chem* **2016**, *55*, 3065–3074.
- [48] M. Schär, *Diplomarbeit*, TU Kaiserslautern, **1995**.
- [49] H. Sitzmann, *Z. für Naturforschung B* **1989**, *44b*, 1293–1297.
- [50] H. Sitzmann, P. Zhou, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 3–9.
- [51] D. Weismann, D. Saurenz, R. Boese, D. Bläser, G. Wolmershäuser, Y. Sun, H. Sitzmann, *Organometallics* **2011**, *30*, 6351–6364.

- [52] M. Schär, D. Saurenz, F. Zimmer, I. Schädlich, G. Wolmershäuser, S. Demeshko, F. Meyer, H. Sitzmann, O. M. Heigl, F. H. Köhler, *Organometallics* **2013**, *32*, 6298–6305.
- [53] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, **2011**.
- [54] T. Polzer, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1994**.
- [55] S. A. Yao, A. R. Corcos, I. Infante, E. A. Hillard, R. Clérac, J. F. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13538–13541.
- [56] I. Smytschkow, *Dissertation*, TU Kaiserslautern, **2019**.
- [57] M. J. Macazaga, S. Delgado, R. M. Medina, J. R. Masaguer, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *277*, 423–426.
- [58] J. Müller, H. Dorner, *Angew. Chem.; Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 843–843.
- [59] D. S. Moore, S. D. Robinson, *Chem. Soc. Rev.* **1983**, *12*, 415–452.
- [60] E. G. Perevalova, I. F. Urazowski, D. A. Lemenovskii, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *289*, 319–329.
- [61] K. Qiao, R. Fischer, G. Paolucci, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, 185 – 194.
- [62] M. J. Bernal, M. Martín, E. Sola, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 2122–2128.
- [63] D. Baudry, A. Dormond, B. Lachot, M. Viddeaux, G. Zucchi, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 157–165.
- [64] S. Arndt, P. Voth, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, *19*, 4690–4700.
- [65] A. Z. Voskoboinikov, I. N. Parshina, A. K. Shestakova, K. P. Butin, I. P. Beletskaya, L. G. Kuz'mina, J. A. K. Howard, *Organometallics* **1997**, *16*, 4041–4055.
- [66] S. Delgado, J. Macazaga, C. Moreno, J. R. Masaguer, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *289*, 397–402.
- [67] C. Jones, C. Schulten, L. Fohlmeister, A. Stasch, K. S. Murray, B. Moubaraki, S. Kohl, M. Z. Ertem, L. Gagliardi, C. J. Cramer, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1294–1303.

- [68] J. J. Schneider, D. Wolf, U. Denninger, R. Goddard, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *579*, 139–146.
- [69] J. J. Schneider, D. Spickermann, T. Labahn, J. Magull, M. Fontani, F. Laschi, P. Zanello, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3686–3691.
- [70] J. J. Schneider, D. Spickermann, D. Bläser, R. Boese, P. Rademacher, T. Labahn, J. Magull, C. Janiak, N. Seidel, K. Jacob, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1371–1382.
- [71] H. Liu, Q.-S. Li, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, III, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 8156–8164.
- [72] Q. Dong, Y. Zhao, Y. Su, J.-H. Su, B. Wu, X.-J. Yang, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13162–13170.
- [73] H. P. Latscha, U. Kzmaier, H. Klein, *Organische Chemie: Chemie-Basiswissen II*, Springer Spektrum, **2016**.
- [74] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 189–190.
- [75] J. J. Schneider, D. Wolf, C. Janiak, O. Heinemann, J. Rust, C. Krüger, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1982–1991.
- [76] M. D. Walter, P. S. White, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1842–1854.
- [77] R. Shimogawa, T. Takao, H. Suzuki, *Organometallics* **2014**, *33*, 289–301.
- [78] M. Kreye, C. G. Daniliuc, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 9052–9060.
- [79] F. Baumann, E. Dormann, Y. Ehleiter, W. Kaim, J. Kärcher, M. Kelemen, R. Krammer, D. Saurens, D. Stalke, C. Wachter, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *587*, 267 – 283.
- [80] M. Maekawa, M. Römelt, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, P. S. White, F. Neese, M. D. Walter, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2972–2979.
- [81] P. Braunstein, M. J. Chetcuti, R. Welter, *Comptes Rendus Chimie* **2002**, *5*, 67 – 72.

- [82] W. Gidt, I. Smytschkow, Y. S. J. Langer, T. Böttcher, D. Kratzert, J. Klingele, B. Oelkers, H. Sitzmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 4472–4480.
- [83] M. Peters, D. Baabe, M. Maekawa, D. Bockfeld, M.-K. Zaretske, M. Tamm, M. D. Walter, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 16475–16486.
- [84] C. A. P. Goodwin, D. Reta, F. Ortu, N. F. Chilton, D. P. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 18714–18724.
- [85] J. Olejnik, *Masterarbeit*, TU Kaiserslautern, **2019**.
- [86] C. Amatore, O. Buriez, J.-N. Verpeaux, *Acta Chemica Scandinavica* **1999**, 53, 920–927.
- [87] H. Meyer, *Mh. Chem.* **1909**, 30, 165–177.
- [88] J. M. Andjaba, J. W. Tye, P. Yu, I. Pappas, C. A. Bradley, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 2469–2472.
- [89] J. F. Tilney-Bassett, O. S. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4757–4758.
- [90] W. G. Sly, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 18–20.
- [91] J. F. Tilney-Bassett, *J. Chem. Soc.* **1961**, 577–581.
- [92] O. S. Mills, B. W. Shaw, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 11, 595–600.
- [93] J. J. Schneider, U. Denninger, R. Goddard, C. Krüger, C. W. Lehmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 582, 188–194.
- [94] E. W. Randall, E. Rosenberg, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 64, 271–279.
- [95] Y. Wang, P. Coppens, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1122–1127.
- [96] R. Goddard, B. Apotecher, H. Hoberg, *Acta Crystallogr.* **1987**, C43, 1290–1293.
- [97] J. Becker, *Diplomarbeit*, TU Kaiserslautern, **2012**.
- [98] S. Leisering, C. A. Shalley, *Tutorium Reaktivität und Synthese*, Springer Spektrum, **2017**.
- [99] M. K. Mahanthappa, K.-W. Huang, A. P. Cole, R. M. Waymouth, *Chem. Commun.* **2002**, 502–503.

- [100] M. K. Mahanthappa, A. P. Cole, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2004**, *23*, 836–845.
- [101] K.-W. Huang, J. H. Han, A. P. Cole, C. B. Musgrave, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3807–3816.
- [102] E. Hernandez, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 387–392.
- [103] G. E. Schroll, *U. S. Patent* **1962**, No. 3.054.815.
- [104] W. K. Schropp, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, *24*, 1690.
- [105] M. van den Akker, F. Jellinek, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1967**, *86*, 897–906.
- [106] H. Werner, T. Dernberger, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *198*, 97–103.
- [107] T. Mise, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *164*, 391–400.
- [108] D. C. R. Hockless, I. R. Whittall, M. G. Humphrey, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1996**, *C52*, 535–537.
- [109] L. Ballester, S. Perez, A. Gutierrez, M. F. Perpignan, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 411–420.
- [110] F. Sato, M. Sato, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, C73–C74.
- [111] N. Kuhn, M. Winter, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *234*, C1–C4.
- [112] N. Kuhn, M. Winter, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *239*, C31–C34.
- [113] N. Kuhn, M. Winter, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *269*, C47–C50.
- [114] L. A. Kaempfe, K. W. Barnett, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2578–2581.
- [115] D. Patel, A. Wooles, A. D. Cornish, L. Steven, E. S. Davies, D. J. Evans, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Dalton Trans* **2015**, *44*, 14159–14177.
- [116] C. D. Abernethy, A. H. Cowley, R. A. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 3–5.

- [117] R. A. Kelly, N. M. Scott, S. Díez-González, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 3442–3447.
- [118] V. Ritleng, C. Barth, E. Brenner, S. Milosevic, M. J. Chetcuti, *Organometallics* **2008**, *27*, 4223–4228.
- [119] I.-A. Bischoff, C. Müller, V. Huch, M. Zimmer, A. Schäfer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 1941–1944.
- [120] P. Fischer, T. Linder, U. Radius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1491–1496.
- [121] M. Reiners, D. Baabe, K. Harms, M. Maekawa, C. G. Daniliuc, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 250–262.
- [122] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, *6*, 561–562.
- [123] Y. Ohki, T. Hatanaka, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17174–17186.
- [124] Y. Zhu, C. Cai, G. Lu, *Helvetica Chimica Acta* **2014**, *97*, 1666–1671.
- [125] Y. Ohki, Y. Takikawa, T. Hatanaka, K. Tatsumi, *Organometallics* **2006**, *25*, 3111–3113.
- [126] M. D. Walter, P. S. White, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8506–8508.
- [127] M. D. Walter, P. S. White, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11860–11872.
- [128] O. A. Groß, S. Lauk, C. Müller, W. Gidt, Y. Sun, S. Demeshko, F. Meyer, H. Sitzmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3635–3643.
- [129] M. Rannenber, J. Weidlein, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46b*, 459–467.
- [130] H. Kriegsmann, *Z. Elektrochem.* **1957**, *61*, 1088.
- [131] J. J. Goubeau, J. Jimenez-Barbera, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, *303*, 1088.
- [132] U. Siemeling, U. Vorfeld, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Organometallics* **1998**, *17*, 483–484.
- [133] T.-T. Thai, B. Therrien, G. Süß-Fink, *Inorg. Chem. Comm.* **2009**, *12*, 806–807.
- [134] U. Śliwińska, F. P. Pruchnik, S. Ułaszewski, M. Latocha, D. Nawrocka-Musiał, *Polyhedron* **2010**, *29*, 1653 – 1659.

-
- [135] L. Munjanja, H. Yuan, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *847*, 28–32.
- [136] R. García-Bueno, M. D. Santana, G. Sánchez, J. García, G. García, J. Pérez, L. García, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5728–5736.
- [137] F. Kühlwein, K. Polborn, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1211–1219.
- [138] M. Keller, *Bachelorarbeit*, TU Kaiserslautern, **2020**.
- [139] G. S. Spicer, J. D. H. Strickland, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4650–4653.
- [140] M. A. Subhan, K. Alam, M. S. Rahaman, M. A. Rahman, M. R. Awal, *J. Sci. Res.* **2014**, 97–109.
- [141] A. Arrieta, F. Dietze, G. Mann, L. Beyer, J. Hartung, *J. Prakt. Chem.* **1988**, *330*, 111–118.
- [142] C.-H. Wunderlich, G. Bergerhoff, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1185–1190.

A. Anhang

A.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-OH})]$ (3a)

Identificationcode	hasj200724b
Empiricalformula	$\text{C}_{34}\text{H}_{59}\text{BrNi}_2\text{O}$
Formulaweight	681.14
Temperature/K	100.0(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/n$
$a/\text{\AA}$	15.6586(2)
$b/\text{\AA}$	14.0438(2)
$c/\text{\AA}$	15.7030(2)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	98.6700(10)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ \AA^3	3413.73(8)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.325
μ/mm^{-1}	2.896
$F(000)$	1448.0
Crystal size/ mm^3	$0.23 \times 0.152 \times 0.074$
Radiation	$\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54184$)
2θ range for data collection/ $^\circ$	7.432 to 145.784
Index ranges	$-18 \leq h \leq 19, -17 \leq k \leq 17, -19 \leq l \leq 18$
Reflectionscollected	26662
Independent reflections	6684 [$R_{\text{int}} = 0.0226$, $R_{\text{sigma}} = 0.0193$]
Data/restraints/parameters	6684/126/395
Goodness-of-fit on F^2	1.053
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0430$, $wR_2 = 0.1211$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0462$, $wR_2 = 0.1250$
Largest diff. peak/hole / $e \text{\AA}^{-3}$	1.35/-1.32

A.2 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [(Cp^{'''}Ni)₂(μ,η³:η³-Toluol)] (7a)

Identification code	1735o	
Empirical formula	C ₄₁ H ₆₆ Ni ₂	
Formula weight	676.35	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 16.4318(2) Å	α = 90°.
	b = 11.6364(1) Å	β = 98.317(1)°.
	c = 19.7841(2) Å	γ = 90°.
Volume	3743.07(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.200 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.416 mm ⁻¹	
F(000)	1472	
Crystal colour and habit	Red block	
Crystal size	0.405 x 0.244 x 0.212 mm ³	
Theta range for data collection	4.420 to 62.768°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -13 ≤ k ≤ 11, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	28535	
Independent reflections	6011 [R(int) = 0.0222]	
Completeness to theta = 62.768°	99.8 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.558 and 0.351	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6011 / 210 / 469	
Goodness-of-fit on F ²	1.041	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0301, wR2 = 0.0810	
R indices (all data)	R1 = 0.0328, wR2 = 0.0835	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.377 and -0.419 e.Å ⁻³	

Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 1735o.

A.3 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [(Cp^{'''}Ni)₂(μ,η³:η³-Benzol)] (8)

Identification code	2005o	
Empirical formula	C ₄₀ H ₆₄ Ni ₂	
Formula weight	662.33	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 10.1302(3) Å	α = 90°.
	b = 11.4796(4) Å	β = 97.308(3)°.
	c = 15.7453(5) Å	γ = 90°.
Volume	1816.16(10) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.211 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.449 mm ⁻¹	
F(000)	720	
Crystal colour and habit	Violet plate	
Crystal size	0.271 x 0.212 x 0.084 mm ³	
Theta range for data collection	4.781 to 62.897°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -18 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	5262	
Independent reflections	5262 [R(int) = 0.0523]	
Completeness to theta = 62.897°	93.3 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.897 and 0.739	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5262 / 0 / 200	
Goodness-of-fit on F ²	1.003	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0418, wR2 = 0.1250	
R indices (all data)	R1 = 0.0481, wR2 = 0.1310	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.335 and -0.341 e.Å ⁻³	

Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 2005o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

A.4 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cp^{'''}Ni(μ-Cl)]₂ (10a)

Identification code	18112o	
Empirical formula	C ₃₄ H ₅₈ Cl ₂ Ni ₂	
Formula weight	655.12	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.2962(3) Å	α = 88.307(3)°.
	b = 12.1411(4) Å	β = 89.313(3)°.
	c = 13.9230(5) Å	γ = 89.321(3)°.
Volume	1739.48(10) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.251 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.885 mm ⁻¹	
F(000)	704	
Crystal colour and habit	Red prism	
Crystal size	0.430 x 0.260 x 0.160 mm ³	
Theta range for data collection	3.176 to 62.654°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 8, -13 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	11640	
Independent reflections	5498 [R(int) = 0.0267]	
Completeness to theta = 62.654°	99.0 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.695 and 0.463	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5498 / 0 / 361	
Goodness-of-fit on F ²	1.080	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0684, wR2 = 0.2291	
R indices (all data)	R1 = 0.0710, wR2 = 0.2301	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.616 and -0.640 e.Å ⁻³	

Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 18112o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

A.5 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cp^{'''}Ni(μ-I)]₂ (11a)

Identification code	17149o	
Empirical formula	C ₃₄ H ₅₈ I ₂ Ni ₂	
Formula weight	838.02	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 10.3708(8) Å	α = 100.582(5)°.
	b = 12.5218(8) Å	β = 91.862(5)°.
	c = 15.5487(7) Å	γ = 111.516(6)°.
Volume	1835.5(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.516 Mg/m ³	
Absorption coefficient	14.603 mm ⁻¹	
F(000)	848	
Crystal colour and habit	Red block	
Crystal size	0.353 x 0.259 x 0.240 mm ³	
Theta range for data collection	3.881 to 62.897°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	12138	
Independent reflections	5820 [R(int) = 0.0421]	
Completeness to theta = 62.897°	98.8 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.263 and 0.064	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5820 / 0 / 361	
Goodness-of-fit on F ²	1.019	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0455, wR2 = 0.1192	
R indices (all data)	R1 = 0.0516, wR2 = 0.1252	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.511 and -1.379 e.Å ⁻³	

Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 17149o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

A.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cp''Ni(PPh₃)] (12)

Identification code	2022o	
Empirical formula	C ₃₅ H ₄₄ NiP	
Formula weight	554.38	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 10.8111(2) Å	α = 90°.
	b = 17.2438(3) Å	β = 101.598(2)°.
	c = 16.7055(3) Å	γ = 90°.
Volume	3050.73(10) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.207 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.549 mm ⁻¹	
F(000)	1188	
Crystal colour and habit	Green prism	
Crystal size	0.303 x 0.225 x 0.197 mm ³	
Theta range for data collection	3.724 to 62.721°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 19, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	20284	
Independent reflections	4886 [R(int) = 0.0376]	
Completeness to theta = 62.721°	99.6 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.795 and 0.708	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4886 / 0 / 343	
Goodness-of-fit on F ²	1.077	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0928	
R indices (all data)	R1 = 0.0404, wR2 = 0.0955	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.520 and -0.305 e.Å ⁻³	

Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 2022o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

A.7 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cp^{'''}Ni(IiPr₂Me₂)] (13)

Identification code	hasj210225b
Empirical formula	C ₂₈ H ₄₉ N ₂ Ni
Formula weight	472.40
Temperature/K	100.0(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a/Å	9.28575(11)
b/Å	32.6759(3)
c/Å	9.31188(11)
α/°	90
β/°	105.9843(13)
γ/°	90
Volume/Å ³	2716.17(6)
Z	4
ρ _{calc} /g/cm ³	1.155
μ/mm ⁻¹	1.127
F(000)	1036.0
Crystal size/mm ³	0.298 × 0.199 × 0.163
Radiation	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection/°	9.908 to 145.528
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 11, -40 ≤ k ≤ 40, -11 ≤ l ≤ 11
Reflections collected	30467
Independent reflections	5362 [R _{int} = 0.0278, R _{sigma} = 0.0168]
Data/restraints/parameters	5362/2497/590
Goodness-of-fit on F ²	1.125
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0463, wR ₂ = 0.1139
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0495, wR ₂ = 0.1160
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.24/-0.29

A.8 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\text{C}_2\text{Ph}_2)]$ (14a)

Identification code	hasj210224b
Empirical formula	$\text{C}_{48}\text{H}_{68}\text{Ni}_2$
Formula weight	762.44
Temperature/K	100.(2)
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pbca
$a/\text{\AA}$	17.1111(3)
$b/\text{\AA}$	17.0422(3)
$c/\text{\AA}$	28.5732(5)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ \AA^3	8332.3(3)
Z	8
$\rho_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1.216
μ/mm^{-1}	1.333
F(000)	3296.0
Crystal size/ mm^3	$0.404 \times 0.336 \times 0.261$
Radiation	Cu K α ($\lambda = 1.54184$)
2 θ range for data collection/ $^\circ$	6.02 to 145.196
Index ranges	$-21 \leq h \leq 21, -20 \leq k \leq 20, -35 \leq l \leq 35$
Reflections collected	137752
Independent reflections	8559 [$R_{\text{int}} = 0.0563, R_{\text{sigma}} = 0.0171$]
Data/restraints/parameters	8559/55/470
Goodness-of-fit on F^2	1.055
Final R indexes [$ I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0682, wR_2 = 0.1817$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0697, wR_2 = 0.1839$
Largest diff. peak/hole / $e \text{\AA}^{-3}$	2.06/-1.05

A.9 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cp^{'''}Ni(C₂Ph₂)] (14b)

Identification code	2047o	
Empirical formula	C ₃₁ H ₃₉ Ni	
Formula weight	470.33	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 8.9418(2) Å	α = 90°.
	b = 26.9397(5) Å	β = 110.061(2)°.
	c = 11.2991(2) Å	γ = 90°.
Volume	2556.69(9) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.222 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.185 mm ⁻¹	
F(000)	1012	
Crystal colour and habit	Violet block	
Crystal size	0.379 x 0.207 x 0.154 mm ³	
Theta range for data collection	3.281 to 62.838°	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -30 ≤ k ≤ 31, -13 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	15795	
Independent reflections	4093 [R(int) = 0.0358]	
Completeness to theta = 62.838°	99.4 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.888 and 0.782	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4093 / 0 / 298	
Goodness-of-fit on F ²	1.142	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0476, wR2 = 0.1373	
R indices (all data)	R1 = 0.0521, wR2 = 0.1466	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.005 and -0.546 e.Å ⁻³	

Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 2047o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

A.10 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cp'''Ni(TEMPO)] (15)

Identification code	hasj200725a
Empirical formula	C ₂₆ H ₄₇ NNiO
Formula weight	448.35
Temperature/K	100.0(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁
a/Å	8.6996(3)
b/Å	18.1137(4)
c/Å	8.7005(3)
α/°	90
β/°	113.098(4)
γ/°	90
Volume/Å ³	1261.13(8)
Z	2
ρ _{calc} /g/cm ³	1.181
μ/mm ⁻¹	1.206
F(000)	492.0
Crystal size/mm ³	0.443 × 0.415 × 0.21
Radiation	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection/°	9.766 to 145.778
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 10, -22 ≤ k ≤ 22, -10 ≤ l ≤ 10
Reflections collected	11337
Independent reflections	4873 [R _{int} = 0.0211, R _{sigma} = 0.0207]
Data/restraints/parameters	4873/1696/532
Goodness-of-fit on F ²	1.056
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0.0250, wR ₂ = 0.0669
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0259, wR ₂ = 0.0677
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.17/-0.20
Flack parameter	-0.014(13)

A.11 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cp^{'''}NiCl(PPh₃)] (18)

Identification code	2004o	
Empirical formula	C ₃₅ H ₄₄ ClNiP	
Formula weight	589.83	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 33.1519(9) Å	α = 90°.
	b = 10.0197(2) Å	β = 127.166(2)°.
	c = 23.9181(7) Å	γ = 90°.
Volume	6331.2(3) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.238 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.281 mm ⁻¹	
F(000)	2512	
Crystal colour and habit	Red plate	
Crystal size	0.318 x 0.230 x 0.044 mm ³	
Theta range for data collection	3.346 to 62.734°	
Index ranges	-37 ≤ h ≤ 38, -11 ≤ k ≤ 11, -26 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	18927	
Independent reflections	4978 [R(int) = 0.0264]	
Completeness to theta = 62.735°	97.8 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.906 and 0.628	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4978 / 114 / 383	
Goodness-of-fit on F ²	1.078	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0307, wR2 = 0.0860	
R indices (all data)	R1 = 0.0330, wR2 = 0.0912	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.490 and -0.310 e.Å ⁻³	

Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 2004o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

A.12 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cp'''NiBr(IiPr₂Me₂)] (21)

Identification code	hasj200219d
Empirical formula	C ₂₈ H ₄₉ BrN ₂ Ni
Formula weight	552.31
Temperature/K	100.0(6)
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a/Å	26.8525(3)
b/Å	9.00799(10)
c/Å	23.4360(2)
α/°	90
β/°	92.0601(9)
γ/°	90
Volume/Å ³	5665.19(10)
Z	8
ρ _{calc} /g/cm ³	1.295
μ/mm ⁻¹	2.747
F(000)	2352.0
Crystal size/mm ³	0.222 × 0.161 × 0.045
Radiation	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection/°	7.55 to 145.562
Index ranges	-32 ≤ h ≤ 32, -8 ≤ k ≤ 10, -28 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	21947
Independent reflections	5513 [R _{int} = 0.0250, R _{sigma} = 0.0185]
Data/restraints/parameters	5513/0/304
Goodness-of-fit on F ²	1.068
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0.0237, wR ₂ = 0.0573
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0246, wR ₂ = 0.0578
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.33/-0.33

A.13 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [⁴CpNiN(SiMe₃)₂] (23b)

Identificationcode	hasj200823a
Empiricalformula	C ₂₃ H ₄₇ NNiSi ₂
Formulaweight	452.50
Temperature/K	100.0(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a/Å	16.5498(3)
b/Å	10.73425(13)
c/Å	16.3251(3)
α/°	90
β/°	111.5624(19)
γ/°	90
Volume/Å ³	2697.20(8)
Z	4
ρ _{calc} /g/cm ³	1.114
μ/mm ⁻¹	1.924
F(000)	992.0
Crystal size/mm ³	0.171 × 0.137 × 0.106
Radiation	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection/°	10.046 to 144.754
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 20, -12 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 20
Reflectionscollected	9627
Independent reflections	2629 [R _{int} = 0.0217, R _{sigma} = 0.0203]
Data/restraints/parameters	2629/670/215
Goodness-of-fit on F ²	1.056
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0223, wR ₂ = 0.0615
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0243, wR ₂ = 0.0628
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.22/-0.27

A.14 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cp^{'''}Ni(hydroxychinolin)] (24)

Identification code	hasj210225a
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₅ NNiO
Formula weight	436.26
Temperature/K	100.0(1)
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	14.1637(4)
b/Å	15.3557(4)
c/Å	22.0194(6)
α/°	107.199(2)
β/°	91.047(2)
γ/°	90.221(2)
Volume/Å ³	4573.9(2)
Z	8
ρ _{calc} /cm ³	1.267
μ/mm ⁻¹	1.329
F(000)	1872.0
Crystal size/mm ³	0.616 × 0.237 × 0.113
Radiation	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection/°	6.026 to 145.782
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 19, -26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	31956
Independent reflections	17512 [R _{int} = 0.0222, R _{sigma} = 0.0285]
Data/restraints/parameters	17512/255/1160
Goodness-of-fit on F ²	1.130
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0461, wR ₂ = 0.1182
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0492, wR ₂ = 0.1199
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.72/-0.48

Danksagung

Eine schöne Zeit neigt sich dem Ende zu und an dieser Stelle möchte ich mich bei vielen Menschen bedanken, die zum Gelingen meiner Promotion beigetragen haben.

Ich bedanke mich bei Herrn apl. Prof. Dr. Sitzmann für das spannende Promotionssthema an dem ich selbstständig forschen durfte, die Betreuung meiner Arbeit und die Möglichkeit Familie und Promotion zu vereinen.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. W. R. Thiel und für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bei Frau Prof. Dr. E. Richling.

Für die Anfertigung der Kristallstrukturen von Herrn Dr. Y. Sun (TU Kaiserslautern), sowie Herrn Dr. J. Langer (FAU Erlangen-Nürnberg) bedanke ich mich sehr herzlich. Die Messung zahlreicher Elementaranalysen wurden von Frau B. Dusch und Frau J. Ellmer durchgeführt und zahlreiche NMR-Messungen von C. Müller. Vielen Dank dafür! Herrn L. Napast, Herrn J. Rahm und Herrn F. Schröer vom Chemikalienlager danke ich für die netten Unterhaltungen und ihre Hilfsbereitschaft. Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Thiel, Becker und Krüger danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre, eure Hilfsbereitschaft und viele nette Gespräche. Für die Aufnahme der ESI-MS-Messungen bedanke ich mich bei Maximilian Huber von der AG Niedner-Schatteburg. Prof. A. Pierik danke ich für die Aufnahme der EPR-Spektren. Ina Berwanger und Caro Hofmann danke ich für die Hilfe bei bürokratischen Angelegenheiten und für die netten Unterhaltungen zwischendurch.

Den ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises Sitzmann: Igor Smytschkow, Dan Scheibe und Sergej Lauk danke ich für die unvergessliche Zeit. Es war mir eine Freude mit euch zu arbeiten. Heiko Bauer danke ich für die Einführung in die "Sitzmann-Chemie", sowie Wjatscheslaw Gidt, Ina Schädlich und Oliver Groß. Die letzten ein- und einhalb Jahren durfte ich mit Janina Olejnik und Pascal Pape verbringen. Janina und ich sind sehr schnell zu einem Team zusammengewachsen und ich danke dir für deine Hilfsbereitschaft, deine Zuverlässigkeit, die Arbeitsteilung im Labor und einfach für die schöne Zeit. Pascal danke ich für seine Hilfsbereitschaft, sein offenes Ohr und die Zeit als Forschungspraktikant. Beiden danke ich für die Messung von NMR-Spektren.

Meinen Forschungspraktikanten Marie Brehm, Julian Keller und meinem Bacheloranden Marcel Keller danke ich für eure Motivation meine Arbeit voranzubringen. Meinen Hiwis Lydia Krämer und Tom Schlenzig danke ich für die selbstständige Arbeitsweise während meines Beschäftigungsverbotes.

Igor Smytschkow danke ich noch einmal herzlich für die Diskussionen über chemische Fragestellungen, seine Hilfsbereitschaft und das Korrektur lesen dieser Arbeit. Raphael Petrikat danke ich für das Korrektur lesen des UV/VIS-Teils dieser Arbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei Vanessa Mertins bedanken die mich zum Studium motivierte und wusste, dass ich meinen Weg gehen werde. Annika Steiner, Dominique Maué und Christina Bub danke ich dafür, dass sie meine Studienzeit perfekt gemacht haben. Jessica Groß, Beatrice Römer, Tobias Grimm und Sascha-Dominic Straub danke ich für viele schöne Momente und Gespräche. Mein Dank gilt Christian Kerner, bei dem ich mein erstes Forschungspraktikum hatte und sehr viel lernen konnte.

Meinen Freunden Doreen, Runahey und Dominik danke ich für ihre langjährige Freundschaft!

Meinen Eltern und meiner Schwester danke ich dafür, dass sie nie an mir gezweifelt haben und immer für mich da waren. Meiner Oma und meinem Opa, der das Ende meiner Promotion leider nicht mehr mitbekommen konnte, danke ich dafür wie stolz sie immer auf mich waren. Es war mir stets eine Motivation weiterzuarbeiten.

Ich danke meiner Schwiegermutter für die liebevolle Betreuung unseres Sohnes, dadurch war es mir möglich mit meiner Promotion fortzufahren und den Kopf frei zu haben. Meinem Schwiegervater danke ich, dass er den Hausbau im Auge hat.

Zum Schluss danke ich meinem Ehemann Sandro Kowollik von Herzen für seine Unterstützung und die gemeinsame Zeit mit unserem Sohn. Ich freue mich auf unser Haus und alles was noch kommt! Ich liebe Dich!

Lebenslauf



Johanna Julia Kowollik

Ausbildung

11/2016 - 10/2021	Technische Universität Kaiserslautern Promotion in der Arbeitsgruppe von apl. Prof. Dr. H. Sitzmann: <i>Nickel(I)- und Nickel(II)-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Alkylcyclopentadienylliganden</i> Beschäftigungsverbot: 04/2018-10/2018 Mutterschutz und Elternzeit: 10/2018-12/2019
10/2011 - 10/2016	Technische Universität Kaiserslautern Diplomstudiengang Chemie Vertiefungsrichtung Anorganische Chemie Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von apl. Prof. Dr. H. Sitzmann: <i>Nickelkomplexe mit sperrigen Alkylcyclopentadienylliganden</i>
08/2003 - 06/2011	Robert-Schuman-Gymnasium, Saarlouis Allgemeine Hochschulreife

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Johanna Julia Kowollik, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

„Nickel(I)- und Nickel(II)-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen
Alkylcyclopentadienylliganden “

gemäß der Promotionsordnung des Fachbereiches Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Alle aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche gekennzeichnet. Die Arbeit wurde noch keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt.

Kaiserslautern, den

Johanna J. Kowollik